

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239583
(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl. C08L101/12
C08K 3/10
C08K 5/09
C08K 5/56

(21) Application number : 07-070483

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22) Date of filing : 06.03.1995

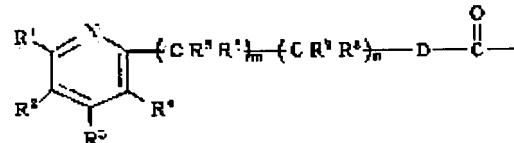
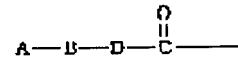
(72)Inventor : MORIGUCHI NOBUHIRO
TSUGARU TOSHINORI

(54) METAL-CONTAINING ORGANIC POLYMER MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject material excellent in heat resistance, mechanical properties, moldability, etc., thus useful for molded products such as films, sheets and tubular products, comprising metal compound(s) and an organic polymer bearing an organic group containing a specific structural portion.

CONSTITUTION: This material comprises (A) an organic polymer-bearing organic group-containing structural portion of formula I [A is a heterocycle containing electron lone pair-bearing N atom as ring-constitutive atom; B is either a group bound to the 2-site relative to the N atom of the heterocycle A, or an alkylene; D is NQ1 (Q1 is H or an alkyl), O, etc.] and (B) at least one kind of metal compound selected from those belonging to the groups 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B, 4B, and 5B in the periodic table. The structural portion of formula I in the component A is pref. a group with structure of formula II (R1–R4 are each H or a substituent; R5–R8 are each H or an alkyl; (m) and (n) are each an integer of 0–6).



π

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

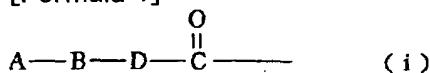
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Following formula (i);

[Formula 1]

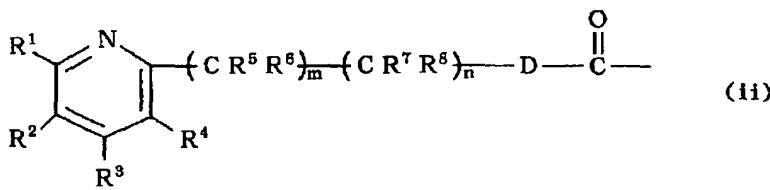


A expresses the heterocycle which contains the nitrogen atom which has a lone-pair electrons as annular atoms among the formula of [above. B expresses combination or the alkylene machine combined with the position of the 2nd place to the nitrogen atom which has the lone-pair electrons contained in the aforementioned heterocycle A. D expresses $-NQ1-$, $-C(Q2)(Q3)-$, or $-O-$, and Q1 expresses a hydrogen atom or an alkyl group here. organic polymer; with the organic machine which has a part for the structured division expressed with] to which Q2 and Q3 express independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively, and (b) the [of a periodic table] -- 2A group -- the -- the [3A group and] -- the [4A group and] -- the [5A group and] -- the [6A group and] -- the [7A group, the 8th group, and] -- the [1B group and] -- the [2B group and] -- the [3B group and] -- the [4B group and] -- the metal content organic polymer material characterized by containing at least one sort; of 5B group's metallic compounds

[Claim 2] or [in which an organic polymer (a) contains the nitrogen atom with which the heterocycle A in a formula (i) has a lone-pair electrons as annular atoms / not being replaced] -- or the metal content organic polymer material of a claim 1 which is an organic polymer with the organic machine which has a part for the structured division expressed with the aforementioned formula (i) which is the heterocycle which consists of 6 member rings or 5 member rings which are replaced

[Claim 3] Whether the heterocycle [in / a formula (i) / in an organic polymer (a)] A is replaced Or the pyridine ring replaced, A pyrimidine ring, a pyrazine ring, a pyridazine ring, a triazine ring, a tetrazine ring, An oxazine ring, a quinoline ring, an isoquinoline ring, a NAFUCHI lysine ring, a phenanthridine ring, A pyrid quinoline ring, a pteridine ring, a quinazoline ring, a quinoxaline ring, A phenazine ring, a thiadiazin ring, an imidazole ring, a pyrazole ring, a thiazole ring, An iso thiazole ring, an oxazole ring, an isoxazole ring, a triazole ring, A thiadiazole ring, an oxadiazole ring, a tetrazole ring, an imidazoline ring, Metal content organic polymer material of a claim 2 which is an organic polymer with the organic machine which has a part for the structured division expressed with the aforementioned formula (i) which is a benzothiazole ring, a benzimidazole ring, a pyrazoline ring, or an indazole ring. [Claim 4] Following formula [as an organic machine with which an organic polymer (a) has a part for the structured division expressed with a formula (i)] (ii);

[Formula 2]



R1, R2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent independently among the formula of [above, respectively. R5, R6, R7, and R8 express independently a hydrogen atom or an alkyl group, respectively. m and n express the integer of 0-6 independently, respectively. D -NQ1-, - Express C(Q2) (Q3)- or -O-, and Q1 Expresses Hydrogen Atom or Alkyl Group Here. Q2 and Q3 are a metal content organic polymer material of claims 2 or 3 which is an organic polymer with the organic machine which has a part for the structured division expressed with] which expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively. [Claim 5] metallic compounds (b) -- the [of a periodic table] -- the [7A group, the 8th group, and] -- the [1B group and] -- the [2B group and] -- the [3B group and] -- the metal content organic polymer material of any 1 term of the claims 1-4 which are at least one sort in 4B group's metallic compounds

[Claim 6] Metal content organic polymer material of any 1 term of the claims 1-5 whose metallic compounds (b) are at least one sort of the compound of Zn (II), Mn (II), Fe (II), Co (II), nickel (II), Cu (II), Pb (II), and Fe (III).

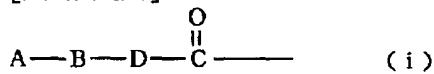
[Claim 7] Metal content organic polymer material of any 1 term of the claims 1-6 whose organic polymers (a) are organic polymers which have the shape of a chain, and the branched chain structure. [Claim 8] The metal in metallic compounds (b) is coordinate bond or the metal content organic polymer material of any 1 term of claims 1-7 which is carrying out ionic bond to an organic polymer (a).

[Claim 9] The charge of forming material which consists of metal content organic polymer material of any 1 term of claims 1-8.

[Claim 10] How to perform melting fabrication using the charge of forming material of a claim 9, and to manufacture mold goods.

[Claim 11] (a) Following formula (i);

[Formula 3]



A expresses the heterocycle which contains the nitrogen atom which has a lone-pair electrons as annular atoms among the formula of [above. B expresses combination or the alkylene machine combined with the position of the 2nd place to the nitrogen atom which has the lone-pair electrons contained in the aforementioned heterocycle A. And D expresses -NQ1-, -C(Q2) (Q3)-, or -O-. As opposed to an organic polymer with the organic machine which has a part for the structured division expressed with] to which Q1 expresses a hydrogen atom or an alkyl group here, and Q2 and Q3 express independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively (b) -- the [of a periodic table] -- the [2A group and] -- the [3A group and] -- the [4A group and] -- the [5A group and] -- the [6A group and] -- the [7A group, the 8th group, and] -- the [1B group and] -- the [2B group and] -- the -- the -- the method of blending at least one sort in 5B group's metallic compounds, and reforming a

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention should make the specific organic machine which has a nitrogen content heterocycle and a carbonyl group (-CO-) a side chain radical and/or an end group. It is related with the manufacture method of the mold goods which consist of the charge of forming material and this metal content organic polymer material which consist of the metal content organic polymer material and this metal content organic polymer material which made specific metallic compounds contain to the organic polymer which it has, and the method of reforming the aforementioned specific organic polymer by combination of metallic compounds. And the metal content organic polymer material of this invention which makes it come to said specific organic polymer to contain specific metallic compounds forms strong condensation structure according to the interaction of this organic polymer and these metallic compounds, and many properties, such as thermal resistance, a dynamic property, chemical resistance, a moldability, and reuse nature, are sharply reformed compared with the organic polymer of the conventional known.

[0002]

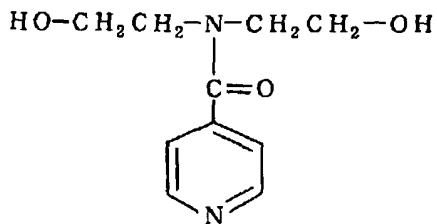
[Description of the Prior Art] A metal salt (metal ion) is added to an organic polymer, and the some are already conventionally known as a metal content organic polymer material which was made to produce interactions, such as ion bridge formation and coordinate bond, and raised the dynamic property, thermal resistance, etc. between the metal ion and the polymer. And since it will be fused if the metal content organic polymer material of the conventional known is generally heated more than the melting point or softening temperature, or it is plasticized, melting fabrication and heating processing are possible, moreover, it is expected by heating melting in fields various since the reuse is possible as a highly efficient polymer, and, as for such a metal content organic polymer material, the much more research and development are furthered.

[0003] The so-called ethylene system ionomer which added the metal salt to the ethylene-acrylic-acid copolymer, and was formed as a polymer using the ion bridge formation by the metal ion is known for many years, and is put in practical use (for example, U.S. Pat. No. 3264272 specification etc.). When ionic bond dissociates, an ethylene system ionomer shows thermoplasticity, on the other hand, by the service temperature, an ionic bond portion forms an ion cluster, serves as a point constructing a bridge, and has the specific physical properties of forming a floc, and is used for a packing film, a golf ball, ski boots, etc. at the working temperature using such physical properties. However, in humid atmosphere, its hygroscopicity is high, the above-mentioned ionomer produces a physical-properties fall, and the melting point of a polymer falls and it has the fault that thermal resistance falls as it may foam at the time of fabrication and the degree of ion bridge formation moreover becomes high.

[0004] Moreover, N and N-screw (2-hydroxyethyl) iso nicotinamide; expressed with the following formula to the urethane prepolymer formed from methylenediphenyldiisocyanate and poly(tetramethylene oxide) by recently.

[0005]

[Formula 4]



Make it react as a **** extension agent, and form the segmented polyurethane which has a pyridine ring in a side chain, and add a metal salt to it, coordinate bond is made to form between the nitrogen atom of the pyridine ring of a side chain radical, and a metal ion, and the report which tried reforming of polyurethane is made (J. Appl.Polym.Sci., 1994, 51,365-374).

[0006] However, although a carbonyl group ($-\text{CO}-$) exists in the position of the 4th place to the nitrogen atom of a pyridine ring in the case of the above-mentioned segmented polyurethane, the carbonyl group seldom participates in coordinate bond with a metal ion, but coordinate bond is made between the nitrogen atom of a pyridine ring, and the metal ion. Therefore, the manifestation of the cohesiveness by arch forming in this segmented polyurethane is mainly dependent on the hydrogen bond for the urethane structured division, and it is hard to say it that the coordinate bond between the nitrogen atom of a pyridine ring and a metal ion does not contribute to the manifestation of the cohesiveness of polyurethane greatly, but the reforming effect by coordinate bond is [coordinate bond] enough.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When the purpose of this invention introduces a metal ion, a strong interaction produces it between an organic polymer and a metal ion. It reforms to an organic polymer material which has the outstanding dynamic property, and, moreover, can fabricate simply and smoothly to the various mold goods in which melting fabrication and heat softening processing are possible. And after presenting business, it is offering the charge of forming material which consists of the metal content organic polymer material and it which can be fused and reused. And although the purpose of this invention contains the metal ion, it is offering the charge of forming material which there are not a heat-resistant fall accompanying a damp-proof fall, the fall of the melting point, etc., foaming at the time of melting fabrication, etc., and consists of the metal content organic polymer material and it which are excellent in many properties, such as moisture resistance, thermal resistance, chemical resistance, and foaming-proof nature.

[0008]

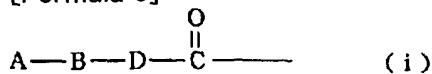
[Means for Solving the Problem] Have the heterocycle which contains the nitrogen atom which has a lone-pair electrons (lone-pair; lone pair) as annular atoms as a result of this invention persons' repeating examination that the above-mentioned purpose should be attained, and the inside D of a formula; $-\text{D}-\text{CO}-$ [formula in the position of the 2nd place of the aforementioned nitrogen atom of the heterocycle $-\text{NQ1}-$, - Express C(Q2) (Q3)- or $-\text{O}-$, and Q1 Expresses Hydrogen Atom or Alkyl Group Here. Q2 and Q3 the organic machine which has a part for the structured division which the basis expressed with] which expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively has combined through a direct or alkylene machine If specific metallic compounds (metal ion) are blended with the polymer which introduced as a side chain radical and/or an end group to the organic polymer, and introduced such a specific organic machine Between the aforementioned polymer and a metal ion, a strong interaction arises and strong condensation structure is formed, and ***** which the metal content organic polymer material obtained by that cause does not have the heat-resistant fall accompanying a damp-proof fall, the fall of the melting point, etc., foaming at the time of melting fabrication, etc., and is excellent in many properties, such as moisture resistance, thermal resistance, chemical resistance, foaming-proof nature, and a dynamic property, -- things -- Furthermore, when the organic polymer which introduces the above-mentioned organic machine is an organic polymer which has the structure of the shape of a straight chain, and the shape of a branched chain The metal content organic polymer material obtained by introduction of a metal

ion was thermoplasticity, melting fabrication and heat softening processing were possible for it, and moreover it was fused, found out that a reuse could be carried out, and completed this invention based on those knowledge.

[0009] That is, this invention is (a) following formula (i);

[0010]

[Formula 5]

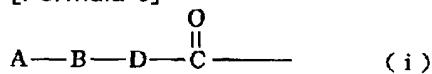


A expresses the heterocycle which contains the nitrogen atom which has a lone-pair electrons as annular atoms among the formula of [above. B expresses combination or the alkylene machine combined with the position of the 2nd place to the nitrogen atom which has the lone-pair electrons contained in the aforementioned heterocycle A. And D expresses $-NQ1-$, $-C(Q2)$ ($Q3$), or $-O-$. $Q1$ expresses a hydrogen atom or an alkyl group here, and $Q2$ and $Q3$ become independent, respectively. A hydrogen atom, ; [polymer / [it is called "an organic polymer (a)" for short below] / organic / with the organic machine which has a part for the structured division expressed with] showing a halogen atom or an alkyl group], and (b) the / of a periodic table / -- 2A group -- the -- the [3A group and] -- the [4A group and] -- the [5A group and] -- the [6A group and] -- the [7A group, the 8th group, and] -- the [1B group and] -- the [2B group and] -- the -- the -- it is the metal content organic polymer material characterized by containing at least one sort; of 5B group's metallic compounds [it being called for short "metallic compounds (b)" below]

[0011] And this invention is a charge of forming material which consists of metal content organic polymer material containing an above-mentioned organic polymer (a) and above-mentioned metallic compounds (b). Furthermore, this invention is the method of performing melting fabrication using the above-mentioned charge of forming material, and manufacturing mold goods. And this invention is the method of blending a kind at least and reforming an organic polymer (a) of the above-mentioned metallic compounds (b) to the above-mentioned organic polymer (a). [0012] this invention is explained in detail below. first -- this invention -- an organic polymer (a) -- following formula (i);

[0013]

[Formula 6]

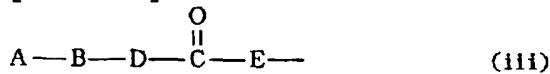


It is required to have the organic machine which has a part for the structured division expressed with [the inside of the above-mentioned formula, and A, B and D are as the aforementioned definition].

[0014] Formula [of the following / part / for the structured division expressed with; or a ** formula (i) when the amount of / which is expressed with a ** formula (i) "the organic polymer (a) has the organic machine which has a part for the structured division expressed with a formula (i)" / structured division couples directly with the organic polymer main part which constitutes the base portion of an organic polymer (a) in this invention here] / (iii);

[0015]

[Formula 7]



A, B, and D are as the aforementioned definition among the formula of [above, and E is a basis which connects a part for the structured division expressed with a formula (i), and the base portion of an organic polymer (a). For example, $-NQ4-$, $-O-$, $-W1-$, $-NQ5-W2-$, $-O-W3-$, etc. are expressed. $Q4$ and $Q5$ express independently a hydrogen atom or an alkyl group here, respectively. W -- one -- W -- two -- and -- $W3$ -- respectively -- becoming independent -- one -- a piece -- more than -- oxygen -- an atom -- sulfur -- an atom -- or -- nitrogen -- an

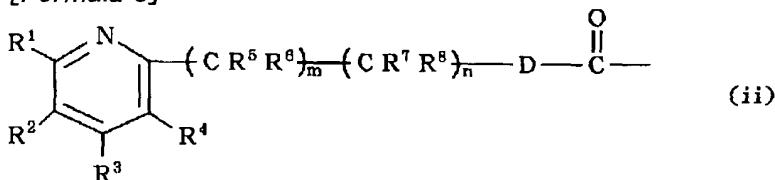
atom -- being interrupted -- having -- **** -- a straight chain -- ** -- or -- having branched -- a chain -- ** -- divalent -- a hydrocarbon group -- expressing --] -- being shown -- having -- as -- It means that you may be any in the case of having combined with the organic polymer main part which constitutes the base portion of an organic polymer (a) through Basis E.

[0016] or [containing the nitrogen atom with which the heterocycle A needs to be the heterocycle which contains the nitrogen atom which has a lone-pair electrons (namely, lone-pair; lone pair) as annular atoms in a part for the structured division expressed with the above-mentioned formula (i), and Heterocycle A has a lone-pair electrons / not being replaced] -- or it is desirable that it is the heterocycle which consists of 6 member rings or 5 member rings which are replaced or [not being replaced as an example of such a heterocycle A] -- or it is replaced -- A pyridine ring, a pyrimidine ring, a pyrazine ring, a pyridazine ring, a triazine ring, A tetrazine ring, an oxazine ring, a quinoline ring, an isoquinoline ring, a NAFUCHI lysine ring, A phenanthridine ring, a pyrid quinoline ring, a pudding ring, a pterin ring, a quinazoline ring, 6 member rings or those derivatives, such as a quinoxaline ring, a phenazine ring, and a thiadiazin ring; An imidazole ring, A pyrazole ring, a thiazole ring, an iso thiazole ring, an oxazole ring, 5 member rings or those derivatives, such as an isoxazole ring, a triazole ring, a thiadiazole ring, an oxadiazole ring, a tetrazole ring, an imidazoline ring, a benzothiazole ring, a benzimidazole ring, a pyrazoline ring, and an indazole ring, can be mentioned. When two or more organic machines which have a part for the structured division expressed with a formula (i) in an organic polymer (a) exist, even if those organic machines are the same, they may differ. or [that the heterocycle A in a part for the structured division expressed with a formula (i) while describing above is not replaced] -- or that it is the pyridine ring replaced has the high electron density of the lone-pair electrons of a heterocycle, and it is desirable from the point of a strong interaction arising and discovering the reforming effect of the organic polymer mentioned later [0017] Moreover, it sets to a part for the structured division expressed with a formula (i). It sets in the position of the 2nd place to the nitrogen atom which has the lone-pair electrons contained in the above-mentioned heterocycle A. Formula : Basis [D expressed with $-D-CO-$ expresses $-NQ1-$, $-C(Q2)(Q3)-$, or $-O-$. Q1 expresses a hydrogen atom or an alkyl group here, and Q2 and Q3 become independent, respectively. A hydrogen atom, [the case whose basis B is an alkylene machine in a formula (i)] where couple directly with the position of the 2nd place of Heterocycle A, or showing a halogen atom or an alkyl group has joined together through an alkylene machine [when Basis B is combination (direct coupling) in a formula (i)] -- things are required That is [the basis expressed with formula: $-D-CO-$ in a part for the structured division expressed with a formula (i) also among them has joined together through an alkylene machine], in a formula (i), the case where Basis B is an alkylene machine is desirable.

[0018] Therefore, as a part for the structured division expressed with the desirable formula (i) in this invention, it is following formula (ii):

[0019]

[Formula 8]



R1, R2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent independently among the formula of [above, respectively. R5, R6, R7, and R8 express independently a hydrogen atom or an alkyl group, respectively. m and n express the integer of 0-6 independently, respectively, and D can mention a part for the structured division expressed with] which is as the aforementioned definition, and sets it at an above-mentioned ceremony (ii) especially. When it is m= 1 and n= 0 and both R5 and R6 are hydrogen atoms, Namely, since both of a basis to whom it is expressed with a metal, the nitrogen atom which has a lone-pair electrons in a heterocycle, and formula: $-D-CO-$ in a formula (i) that B is a methylene group can form stable structure, A strong

interaction is produced and it is more desirable from the point of discovering the reforming effect of the organic polymer mentioned later.

[0020] Moreover, in an above-mentioned formula (i) and an above-mentioned formula (ii), D is a divalent basis chosen from $-NQ1-$, $-C(Q2)(Q3)-$, and $-O-$ (Q1 expresses a hydrogen atom or an alkyl group here, and Q2 and Q3 express independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively). Here, as an alkyl group which Q1, Q2, and Q3 express, respectively, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a halogen atom which Q2 and Q3 express, respectively, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, etc. are illustrated. among those -- also coming out -- it is desirable from the point that the organic polymer (a) which the below-mentioned reforming effect depends by addition of metallic compounds (b), and that D is $-NH-$ discloses strongly is obtained

[0021] moreover, Basis E in the above-mentioned formula (iii) as mentioned above [are the divalent basis which connects a part for the structured division expressed with a formula (i), and the base portion of an organic polymer (a), and] - Express $NQ4-$, $-O-$, $-W1-$, $-NQ5-W2-$, $-O-$ $W3-$, Etc. Q4 and Q5 express independently a hydrogen atom or an alkyl group here, respectively, and W1, W2, and W3 express the divalent hydrocarbon group of the shape of a straight chain which may be interrupted independently for one or more oxygen atoms, sulfur atoms, or nitrogen atoms, respectively, and the shape of a branched chain.

[0022] As such a divalent hydrocarbon group, for example $-CH2-$, $-(CH2)2-$, $-3-$, $-(CH2)4-$, $-(CH2)5-$, $-(CH2)6-$, $(CH2)-7-$, $-(CH2)8-$, $-(CH2)9-$, $-(CH2)10-$, $(CH2)-11-$, $-(CH2)12-$, $-(CH2)13-$, $-(CH2)14-$, $(CH2)-15-$, $-CH=CH-$, $-CH=CHCH2-$, $-CH=CH(CH2)2-$, $(CH2)-CH=CH(CH2)3-$, $-CH=CH(CH2)4-$, $-CH=CH(CH2)5-$, $-CH=CH(CH2)6-$, $-CH=CH(CH2)7-$, $-CH=CH(CH2)8-$, $-CH2CH=CH-$, $-CH2CH=CHCH2-$, $-CH2C(CH3)=CHCH2-$, $-CHC(CH2CH3)=CHCH2-$, $-CH2CH=C(CH3)CH2-$, $-CH2CH=CH(CH2)2-$, $-CH2CH=CH(CH2)3-$, $-CH2CH=CH(CH2)4-$, $-CH2CH=CH(CH2)5-$, $-CH2CH=CH(CH2)6-$, $-(CH2)2CH=CH-$, $-2CH=CHCH2-$, $-(CH2)2CH=CH(CH2)2-$, $-2CH=CH(CH2)3-$, $-(CH2)2CH=CH(CH2)5-$, $(CH2)-3CH=CH-$, $-CH=CH(CH2)2-$, $(CH2)-3CH=CH(CH2)2-$, $-(CH2)3CH=CH(CH2)3-$, $(CH2)-3CH=CH(CH2)4-$, $-(CH2)4CH=CH-$, $(CH2)-4CH=CHCH2-$, $-(CH2)4CH=CH(CH2)2-$, $(CH2)-4CH=CH(CH2)3-$, $-(CH2)6CH=CH-$, $(CH2)-6CH=CHCH2-$, $-(CH2)7CH=CH-$, $(CH2)-8CH=CH-$, $-(CH2)9CH=CH-$, $-(CH2)10CH=CH-$, $(CH2)-HC2-O-CH2-$, $-CH2-O-(CH2)2-$, $-CH2-O-(CH2)2-$, $-CH2-O-(CH2)2-$, $-CH2-O-(CH2)3-$, $-CH2-O-(CH2)4-$, $-CH2-O-(CH2)5-$, $-CH2-O-(CH2)6-$, $-CH2-O-(CH2)7-$, $-CH2-O-(CH2)8-$, $-CH2-O-(CH2)9-$, $-CH2-O-(CH2)10-$, $-2O-CH2-$, $-CH2-O-(CH2)2-$, $(CH2)-2O-(CH2)3-$, $-(CH2)2-O-(CH2)4-$, $(CH2)-2O-(CH2)5-$, $-(CH2)2-O-(CH2)6-$, $(CH2)-2O-(CH2)7-$, $-(CH2)2-O-(CH2)8-$, $(CH2)-2O-(CH2)9-$, $-(CH2)3-O-CH2-$, $(CH2)-3O-(CH2)2-$, $-(CH2)3-O-(CH2)3-$, $(CH2)-3O-(CH2)4-$, $-(CH2)3-O-(CH2)5-$, $(CH2)-3O-(CH2)6-$, $-(CH2)3-O-(CH2)7-$, $(CH2)-3O-(CH2)8-$, $-(CH2)4-O-CH2-$, $(CH2)-4O-(CH2)2-$, $-(CH2)4-O-(CH2)3-$, $(CH2)-4O-(CH2)4-$, $-(CH2)4-O-(CH2)5-$, $(CH2)-4O-(CH2)6-$, $-(CH2)4-O-(CH2)7-$, $(CH2)-5O-CH2-$, $-(CH2)5-O-(CH2)2-$, $(CH2)-6O-CH2-$, $-(CH2)6-O-(CH2)3-$, $-(CH2)6-O-(CH2)4-$, $(CH2)-6O-(CH2)5-$, $-(CH2)7-O-CH2-$, $(CH2)-7O-(CH2)2-$, $-(CH2)7-O-(CH2)3-$, $(CH2)-7O-(CH2)4-$, $-(CH2)8-O-CH2-$, $(CH2)-8O-(CH2)2-$, $-(CH2)8-O-(CH2)3-$, $(CH2)-9O-CH2-$, $-(CH2)9-O-(CH2)2-$, $(CH2)-10O-CH2-$, $-CH2-O-(CH2)2-O-CH2-$, $(CH2)-CH2-O-(CH2)3-O-CH2-$, $-CH2-O-(CH2)2-O-(CH2)2-O-$, $(CH2)2-O-CH2-$, $-CH2-O-(CH2)3-O-(CH2)3-O-CH2-$, $-CH2-O-(CH2)2-O-(CH2)2-O-(CH2)2-O-$, $O-CH2-$, etc. can be mentioned.

[0023] As the above-mentioned divalent hydrocarbon E, also moreover, besides having illustrated above For example, $-CH2-S-CH2-$, $-CH2-S-(CH2)2-$, $-CH2-S-(CH2)3-$, $-CH2-S-(CH2)4-$, $-CH2-S-(CH2)5-$, $-CH2-S-(CH2)6-$, $-CH2-S-(CH2)7-$, $-CH2-S-(CH2)8-$, $-CH2-S-(CH2)9-$, $-CH2-S-(CH2)10-$, $-2S-CH2-$, $-(CH2)2-S-(CH2)2-$, $(CH2)-2S-(CH2)3-$, $-(CH2)2-S-(CH2)4-$, $(CH2)-2S-(CH2)5-$, $-(CH2)2-S-(CH2)6-$, $(CH2)-2S-(CH2)7-$, $-(CH2)2-S-(CH2)8-$, $(CH2)-2S-(CH2)9-$, $-(CH2)3-S-CH2-$, $(CH2)-3S-(CH2)2-$, $-(CH2)3-S-(CH2)3-$, $(CH2)-3S-(CH2)4-$, $-(CH2)3-S-(CH2)5-$, $(CH2)-3S-(CH2)6-$, $-(CH2)3-S-(CH2)7-$, $(CH2)-3S-(CH2)8-$

, $-(CH_2)_4-S-CH_2-$, $(CH_2)-4-S-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_4-S-(CH_2)_3-$, $(CH_2)-4-S-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_4-S-(CH_2)_5-$, $(CH_2)-4-S-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_4-S-(CH_2)_7-$, $(CH_2)-5-S-CH_2-$, $-(CH_2)_5-S-(CH_2)_2-$, $(CH_2)-5-S-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_5-S-(CH_2)_4-$, $(CH_2)-5-S-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_5-S-(CH_2)_6-$, $(CH_2)-6-S-CH_2-$, $-(CH_2)_6-S-(CH_2)_2-$, $(CH_2)-6-S-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_6-S-(CH_2)_4-$, $(CH_2)-6-S-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_7-S-CH_2-$, $(CH_2)-7-S-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_7-S-(CH_2)_3-$, $(CH_2)-7-S-(CH_2)_4-$, $(CH_2)-8-S-CH_2-$, $(CH_2)-8-S-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_8-S-(CH_2)_3-$, $(CH_2)-9-S-CH_2-$, $-(CH_2)_9-S-(CH_2)_2-$, $(CH_2)-10-S-CH_2-$, $-CH_2-S-S-CH_2-$, $-CH_2-S-S-(CH_2)_2-$, $(CH_2)-CH_2-S-S-(CH_2)_3-$, $-CH_2-S-S-(CH_2)_4-$, $-CH_2-S-S-(CH_2)_5-$, $-CH_2-S-S-(CH_2)_6-$, $-CH_2-S-S-(CH_2)_7-$, $-CH_2-S-S-(CH_2)_8-$, $-CH_2-S-S-(CH_2)_9-$, $-CH_2-S-S-(CH_2)_10-$, $-2-S-S-CH_2-$, $-(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_2-$, $(CH_2)-2-S-S-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_6-$, etc. can be mentioned.

[0025] As the above-mentioned divalent hydrocarbon group, also moreover, besides having illustrated above For example, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CH}_2)_2-$, etc. can be mentioned.

[0026] If an organic polymer (a) is an organic polymer with the organic machine [this is called below "organic machine which has a part for the structured division (i)"] which has a part for the structured division expressed with the above-mentioned formula (i), any will be sufficient and especially the kind, structure, etc. will not be restricted. The structures of the base portion [the organic polymer main part with which the organic machine which has a part for the structured division (i) is combined] of an organic polymer (a) may be any, such as for example, straight chain-like structure, the branched chain structure, or a three-dimensions network structure, and whether it is liquefied, or the character may be a solid-state-like and is thermoplasticity, it may

be thermosetting. Furthermore, even if the organic polymer main part which makes the base portion of an organic polymer (a) is a polymer obtained by ring opening polymerization even if it is the polymer obtained according to a condensation polymerization even if it is the polymer obtained by the polymerization of unsaturation monomers (a vinyl monomer, diene system monomer, etc.), it may be a polymer obtained by other reactions.

[0027] Although not limited, as a kind of organic polymer main part which constitutes the base portion of an organic polymer (a) For example, polyorganosiloxanes, such as the poly dialkyl siloxanes, such as poly dimethylsiloxane, and a poly diphenyl siloxane; Natural rubber, A polybutadiene, a polyisoprene, a polychloroprene, styrene/butadiene rubber, Diene system polymers, such as acrylonitrile/butadiene rubber; Polyethylene, Polypropylene, a polyisobutylene, ethylene / vinyl acetate copolymer and its completeness, or a partial saponification object, Polyolefines [, such as ethylene / propylene copolymer,]; (Meta) acrylic polymers [, such as an acrylic acid and/or (meta) an acrylic ester,]; -- polyvinyl alcohol system polymer; -- partial saponification polyvinyl acetate; -- vinyl chloride system polymer; -- polystyrene; -- ABS; polyethers; -- a polyethylene terephthalate -- A polybutylene terephthalate An unsaturated polyester resin etc. hardens. and other polyester; -- polyamides; -- thermoplastic polyurethane; -- organic polymer; which presents the usually liquefied or thermoplastic shape of a solid-state, such as ABS, -- thermosetting polyurethane; -- epoxy resin; -- phenol resin; -- amino resin; -- The organic polymer which forms a three-dimensions network structure can be mentioned.

[0028] Moreover, in an organic polymer (a), especially the joint part of the organic machine which has a part for the structured division to the organic polymer main part which constitutes a base portion (i) is not restricted, either. For example, what is necessary is just to have combined the organic machine which has a part for the structured division (i) as a side chain radical to this organic polymer as both an end group or a side chain radical and an end group, when the organic polymer main part which constitutes a base portion is an organic polymer which makes the branched shape of the shape of a straight chain, and a chain. Moreover, when the organic polymer main part which constitutes a base portion makes a three-dimensions network structure, the organic machine which has a part for the structured division (i) has just combined with the suitable part.

[0029] It is desirable for the organic machine which the organic polymer main part which constitutes the base portion of an organic polymer (a) while describing above is an organic polymer which has the structure of the shape of a straight chain and the shape of a branched chain, and has a part for the structured division (i) to such an organic polymer main part to join together as a side chain radical and/or an end group, and to form the organic polymer (a). An organic polymer (a) and in the ordinary temperature which introduced the organic machine which has a part for the structured division (i) as a side chain radical and/or an end group to the organic polymer main part of the shape of a straight chain, and the shape of a branched chain, when it is a polymer, the shape of liquid [for example,] If at least one sort of metallic compounds (b) is added to such an organic polymer (a) A strong interaction arises between an organic polymer (a) and the metal ion in metallic compounds (b), and the strong condensation effect is discovered. The melting point or softening temperature of an organic polymer (a) rises sharply, and can obtain the metal content organic polymer material which is excellent in a dynamic property as it is nothing usable enough in a solid state with anticipated-use temperature. And like general thermoplastics, since melting fabrication, heat softening processing, etc. are possible and it can fabricate simply and smoothly to various mold goods, the metal content organic polymer material obtained by that cause is very effective as a charge of forming material, after presenting business moreover, heating fusion of it can be carried out and a reuse can also be carried out. [0030] Although not limited, if the above is explained concretely For example, the organic polymer which has the chain structure for elastomer formation of poly dimethylsiloxane, a polybutadiene, a polyisoprene, a polyether, etc. Before bridge formation or vulcanization, a glass transition temperature is [about]. -It exists in the range which is 50 degrees C - 120 degrees C, and the melting point or softening temperature is [about]. - Although it exists in the range which is 50 degrees C - 20 degrees C and is usually a liquid at a room temperature Introduce into these liquefied organic polymers the organic machine which has

a part for the structured division (i) as a side chain radical and/or an end group, and an organic polymer (a) is manufactured. It will solidify, if metallic compounds (b) are added to the organic polymer (a) obtained by making it such. Since the melting point or softening temperature serves as an elastomer (solid-state-like metal content organic polymer material) which went up even at about 50 degrees C – 300 degrees C and melting fabrication is possible for those elastomers (metal content organic polymer material), After it can make it various mold goods and use moreover ends by various kinds of melting fabrication like usual thermoplastics, heating fusion can be carried out and a reuse can also be carried out.

[0031] However, even if the organic polymer main part which constitutes not only when it describes above, but a base portion is which [, such as the shape of a straight chain, the shape of a branched chain, and three-dimensions ****,] case By introducing the organic machine which has a part for the structured division (i) to an organic polymer main part, forming an organic polymer (a), and adding metallic compounds (b) to the organic polymer (a) A strong interaction arises between an organic polymer (a) and the metal ion of metallic compounds (b). for example, the structure of cross linkage etc. -- an organic polymerization -- like the case where it is made to form in the inside of the body, a dynamic property, chemical property, etc. are improved, for example, an elastic modulus, tensile strength, dimensional stability, thermal resistance, chemical resistance, solvent resistance, adhesive improvement, etc. can be attained Moreover, when the organic machine which has a part for the structured division (i) is introduced into a part for the end of an organic polymer, in the organic polymer which has crystallinity, the control and regulation of physical properties resulting from the maneuverability of the macromolecule chain of increasing the degree of the crystallization can be performed, and such control and regulation can be precisely performed by adjusting the amount of introduction of the organic machine which has a part especially for the structured division (i). [0032] The content rate (introductory rate) of the organic machine which has a part for the structured division in an organic polymer (a) (i) can be adjusted according to the kind of organic polymer (a), structure, a manufacturing method, the purpose of use, a use, etc. Although not limited, the organic polymer main part which constitutes the base portion of an organic polymer (a) for example, the ring-opening-polymerization object (the polyester obtained from lactone --) which consists of a polymer; ring breakage formula monomer which consists of a vinyl system monomer, a diene system monomer, and other polymerization nature unsaturation monomers the polyamide obtained from a lactam, and the polymer (the polydyorganosiloxane by condensation of a JIORUGANO silane --) which consists of a polyether; condensation nature monomer obtained from cyclic ether The polyester obtained by the reaction of a dicarboxylic acid, or its ester plasticity derivative and diol, The polyamide obtained by the reaction of a dicarboxylic acid, or its derivative and diamine, When it is chain polymers, such as a polycarbonate obtained by the reaction of carbonic acid, or its derivative and diol As opposed to one mol (repeat unit) of monomeric units in an organic polymer Depending on the case, you may combine only with the edge of one side of an organic polymer, or both the organic machine which has a part for the structured division (i) that what is necessary is just to combine preferably 0.0001–1.0 mols of organic machines which have a part for the structured division (i) at a rate of 0.01–0.3 mols.

[0033] Although not limited, if metallic compounds (b) are blended to this organic polymer when an organic polymer (a), for example, introduces the organic machine which has a part for the structured division (i) to the monomeric unit (repeat unit) of a polymethyl methacrylate, it will have a high elastic modulus and the product [metal content organic polymer material] which moreover improved will be obtained. And it is guessed there according to the interaction of the polymethyl methacrylate which introduced the organic machine which has a part for the structured division (i), and the metal ion of metallic compounds (b) that the very strong and dense structure of cross linkage is formed. Moreover, if the organic machine which has a part for the structured division (i) is introduced into the both ends of a polyethylene terephthalate, for example, an organic polymer (a) is manufactured and metallic compounds (b) are added to this organic polymer (a), the crystallization speed will become large.

[0034] Although the introductory method of an organic machine of having a part for the structured division in an organic polymer (a) (i), especially the manufacture method of an organic

polymer (a), etc. may not be restricted but any are sufficient, generally an organic polymer (a) can be manufactured by following (1) or the method of (2).

(1) How to introduce the organic machine which denaturalizes the organic polymer currently manufactured beforehand and has a part for the structured division (i).

(2) How to make carry out the polymerization of an addition polymerization nature monomer, a ring-opening-polymerization nature monomer, or a condensation pile affinity monomer with the organic machine which has a part for the structured division (i) independently, or carry out copolymerization to other copolymerization nature (reactivity) compounds.

[0035] When based on the above-mentioned method of (1) of introducing the organic machine which has a part for the structured division (i) into an organic polymer, and manufacturing an organic polymer (a) by denaturation Give the functional group beforehand to the organic polymer, it is made to react with the compound which can introduce the organic machine which reacts the functional group with this functional group, and has a part for the structured division (i) in an organic polymer, and the method of manufacturing an organic polymer (a) is usually used. [0036] Although not limited, about the above (1), the following methods can be mentioned as a more concrete example.

(1)-1: The compound which has the nitrogen content heterocycle expressed with the carboxylic-acid anhydride and formula (vii) which have the nitrogen content heterocycle expressed with the carboxyl group expressed with the following formula (iv), the compound which has a nitrogen content heterocycle, the carboxylic-acid halide which has the nitrogen content heterocycle expressed with a formula (v), and a formula (vi), and an isocyanate machine is kind; at least.

[0037]

[Formula 9] A-B-D-COOH (iv)

A-B-D-COX (v)

(A-B-D-CO)2O (vi)

A-B-NCO (vii)

They are the organic polymer which has the hydroxyl group [with which however, A, B, and D are as the aforementioned definition, and X expresses a halogen atom in above-mentioned formula (iv) – (vii)], and the method of making it react.

[0038] (1)-2: The nitrogen content heterocycle expressed with the carboxylic-acid anhydride and the formula (vii) which have the nitrogen content heterocycle expressed with the carboxyl group expressed with the above-mentioned formula (iv), the compound which has a nitrogen content heterocycle, the carboxylic-acid halide which has the nitrogen content heterocycle expressed with a formula (v), and a formula (vi), the organic polymer of the compound which has an isocyanate machine which has an amino group for a kind at least, and the method of making it react.

[0039] (1)-3: The hydroxyl group expressed with the following formula (viii), the compound which has a nitrogen content heterocycle, and the amino group expressed with the following formula (ix) and the compound which has a nitrogen content heterocycle are kind; at least.

[0040]

[Formula 10] A-B-OH (viii)

A-B-NH2 (ix)

They are the organic polymer which has at least one sort of functional groups of the carboxyl group (-COOH) [A and whose B however, are as the aforementioned definition in the above-mentioned formula (viii) and (ix)], a carboxylic-acid halide machine (-COX), an anhydrous carboxylic-acid machine (-CO-O-CO-), and the isocyanate machines, and the method of making it react. [0041] (1)-4: Compound; which has the nitrogen content heterocycle expressed with the following formula (x).

[0042]

[Formula 11] A-B-D-CO-E-Y (x)

In the formula (x) of [above, A, B, D, and E are as the aforementioned definition. Y A hydroxyl group, the amino group, a carboxyl group, a carboxylic-acid anhydride machine, a carboxylic-acid halide machine,] showing functional groups, such as an isocyanate machine, an epoxy group, a basis that has a unsaturated bond between carbon, and an alkyl-halide machine the functional

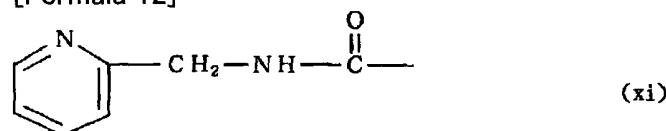
group (an isocyanate machine --) in which an organic polymer has the functional group Y of the above-mentioned compound It is the method of carrying out an addition reaction to an organic polymer, when it is the basis on which it is made to react with a carboxyl group, a carboxylic-acid anhydrous machine, a carboxylic-acid halide machine, a hydroxyl group, the amino group, an epoxy group, etc., and the above-mentioned basis is introduced into an organic polymer, or Y has a unsaturated bond between carbon. [0043] In performing], such as the method of (1)-1-(1)-4, as the above-mentioned method [example of (1) Can use various things as an organic polymer before introducing the organic machine which has a part for the structured division (i), and the kind etc. is not restricted at all. Even if it is which organic polymers, such as straight chain-like structure, letter structure of branching, or a three-dimensions network structure, as the above-mentioned explanation part about the organic polymer main part which makes the base portion in an organic polymer (a) already explained for example, you may be which organic polymer of the shape of liquefied or a solid-state. Although not limited, specifically, the denaturation polyolefine which has functional groups, such as polyurethane which has polyvinyl alcohol, partial saponification polyvinyl acetate, the polyester that has a hydroxyl group or a carboxyl group at the end, the polyamide which has a hydroxyl group or an amino group at the end, a hydroxyl group, an amino group, and/or an isocyanate machine, a hydroxyl group, a carboxyl group and/or an amino group, and an epoxy group, a denaturation polydien, a polysiloxane, etc. can be mentioned.

[0044] Moreover, although not limited at all, as the above-mentioned method [example of (1), use it by], such as the method of (1)-1-(1)-4. As an example of the compound equivalent to either of above-mentioned formula (iv) - (x) which has a nitrogen content heterocycle and a functional group 2-aminopyridine, 2-aminomethyl pyridine, 2-aminoethyl pyridine, A 2-hydroxy pyridine, a 2-hydroxy methylpyridine, 2-hydronalium SHIKIE chill pyridine, 2-isocyanic-acid pyridine, 2-isocyanic-acid methylpyridine, 2-isocyanic-acid ethyl pyridine, Pyridine system compounds, such as 2-(2-pilus JINIRU) acetic acid, 3-(2-pilus JINIRU) propionic acid, 4-(2-pilus JINIRU) butanoic acid, and a 2-propionic-acid-2-methyl-2-PIRIJI nil methyl ester, can be mentioned.

[0045] As an example of an organic polymer (a) with the organic machine which is manufactured by the above-mentioned method of (1) although not limited and which has a part for the structured division (i), it is following formula (xi):

[0046]

[Formula 12]



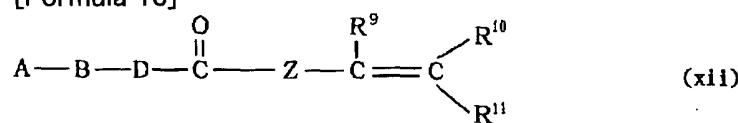
The denaturation poly dimethylsiloxane out of which it came and which the basis expressed has combined as a side chain radical, and the basis expressed with the above-mentioned formula (xi) can mention the denaturation polyisoprene combined with the carbon atom of a principal chain as a side chain radical.

[0047] Moreover, although not limited, the following method can be mentioned as an example of the above-mentioned method of (2).

(2)-1: Following formula (xii);

[0048]

[Formula 13]



In the formula (xii) of [above, A, B, and D are as the aforementioned definition, and Z expresses divalent bases, such as combination (-) or $-\text{NQ4}-$, $-\text{O}-$, $\text{W}1-$, $-\text{NQ5}-\text{W}2-$, and $-\text{O}-\text{W}3-$. here Q - four -- Q -- three -- W -- one -- W -- two -- and -- W3 -- the above -- a definition -- a

passage -- it is -- R -- nine -- R -- ten -- and -- R -- 11 -- respectively -- becoming independent -- a hydrogen atom -- or -- others -- univalent -- a basis -- expressing --] -- expressing -- having -- an unsaturation -- a monomer -- independent -- a polymerization -- carrying out -- or -- or -- others -- an unsaturation -- a monomer -- copolymerizing -- an [0049] (2)-2: Following formula (xiii);.

[0050]

[Formula 14]

A-B-D-CO-Z- (xiii)

It is the method of being independent, or making the compound which has the basis expressed with [A, B, D, and Z are as the aforementioned definition in the above-mentioned formula (xiii)], and has two or more a hydroxyl group, a carboxyl group, the amino group, isocyanate machines, epoxy groups, and other functional groups reacting with other polyfunctional compounds, and manufacturing an organic polymer (a).

[0051] Although not limited at all, the method of making homopolymerize an acrylic ester (meta), an acrylamide (meta), other vinyl monomers, an olefin monomer, a diene system monomer, etc., or carrying out copolymerization to other unsaturation monomers of having the basis expressed with formula; A-B-D-CO- as a more concrete example of above-mentioned (2)-1 can be mentioned. moreover, as the more concrete method of above-mentioned (2)-2 A diisocyanate compound or an isocyanate end urethane prepolymer, The diamine, diol which have in a molecule the basis expressed with the above-mentioned formula (xiii), The method of making a dicarboxylic-acid compound reacting and manufacturing polyurethane, the method of making the diol (dicarboxylic-acid compound) which has in a molecule the basis expressed with a dicarboxylic-acid compound (diol compound) and the above-mentioned formula (xiii) react, and manufacturing polyester, The method of making the diamine (dicarboxylic-acid compound) which has in a molecule the basis expressed with a dicarboxylic-acid compound (diamine compound) and the above-mentioned formula (xiii) reacting, and manufacturing a polyamide etc. can be mentioned.

[0052] And in this invention, will be based on a International-Union-of-Pure-and-Applied-Chemistry nomenclature to the above-mentioned organic polymer (a) in 1970. the [of a periodic table] -- the [2A group and] -- the [3A group and] -- the [4A group and] -- the [5A group and] -- the [6A group and] -- 7A group -- the [the 8th group and] -- the [1B group and] -- the [2B group and] -- the [3B group and] -- the [4B group and] -- at least one of at least one sort of metallic compounds in 5B group's metallic compounds, i.e., metallic compounds, (b) is made to contain, and metal content organic polymer material is formed It is desirable that it is the nitrogen atom which has the lone-pair electrons of a heterocycle and the metal which can form coordinate bond chosen from Zn (II), Mn (II), Fe (II), Co (II), nickel (II), Cu (II), Pb (II), and Fe (III) as a metal in the metallic compounds in that case (b). Moreover, as for metallic compounds (b), it is desirable that they are forms, such as carboxylates, such as formate, acetate, and an acrylate (meta), a nitrate, a carbonate, a hydrogencarbonate, a chloride, an oxide, a hydroxide, and an acetylacetone complex. When the compound of Zn (II) is especially used as metallic compounds (b), the metal content organic polymer material which has a good reforming property without coloring is obtained.

[0053] As for the content of the metallic compounds (b) in metal content organic polymer material, it is desirable to choose the content which was suitable from metallic compounds (b) according to the kind of the organic polymer (a) which any are especially sufficient as, and is not restricted, but can attain reforming of an organic polymer according to the interaction of an organic polymer (a) and metallic compounds (b) irrespective of some of contents of metallic compounds (b), and is used, and metallic compounds (b) etc. For example, when making the organic polymer (a) whose basis A in the organic machine which has a part for the structured division (i) is a pyridine ring contain Zn (II) compound If Zn (II) compound is made to contain at a rate of about 0.1-2 mols to one mol of pyridine rings in an organic polymer (a) The greatest effect is attained, when the interaction becomes good and especially Zn (II) compound is made to contain at a rate of one mol (grade mol). It excels in thermal resistance, moisture resistance, chemical resistance, a dynamic property, etc., and, moreover, excels also in a melting moldability

or heating softening processability, and it fuses by the case, and the metal content organic polymer material in which a reuse is possible is obtained. Moreover, for example, the organic polymer (a) whose basis A in the organic machine which has a part for the structured division (i) is a pyridine ring is received. When making at least one sort of the compound of Mn (II), Fe (II), Co (II), nickel (II), and Cu (II) contain If the compound of the metal of them is made to contain per [in an organic polymer (a)] one mol of pyridine rings at a rate (for it to be the total quantity when making two or more metallic compounds contain) of about 0.05-2 mols The interaction of an organic polymer (a) and metallic compounds (b) becomes good, and the greatest effect is attained when the metallic compounds especially described above are made to contain at a rate of 0.5 mols (grade mol). The metal content organic polymer material which was excellent in thermal resistance, moisture resistance, chemical resistance, the dynamic property, etc., and was moreover excellent also in the melting moldability, and was excellent in reuse nature etc. with the case is obtained.

[0054] Especially the combination method of the metallic compounds (b) to an organic polymer (a) is not restricted, but can adopt arbitrary methods. For example, the method of adding metallic compounds (b) at the time of melting fabrication of an organic polymer (a), Mix metallic compounds (b) with an organic polymer (a) as it is directly, and metal content organic polymer material is manufactured. After mixing in a solvent the method and the organic polymer (a) which use it for melting fabrication etc., and metallic compounds (b), the method of removing a solvent and collecting metal content organic polymer material etc. can be mentioned.

[0055] With the metal content organic polymer material of this invention obtained above Although a strong interaction arises between an organic polymer (a) and metallic compounds (b) and the reforming effects, such as elevation of softening temperature or the melting point, thermal resistance, a dynamic property, and chemical-resistant improvement, are acquired when metallic compounds (b) are blended with an organic polymer (a) as described above This between the lone-pair electrons which exists in the lone-pair electrons of the nitrogen atom in the heterocycle in the organic machine which has a part for the structured division introduced into the organic polymer (a) (i), and the oxygen of a carbonyl group (-CO-), and the metal ion in metallic compounds (b) Coordinate bond, When ionic bond is formed of a case, it is thought that it is because the strong condensation structure accompanied by detailed crystal-structure-izing is formed in an organic polymer (a).

[0056] and with the metal content organic polymer material which blended metallic compounds (b) with the organic polymer (a), as the concrete numeric value shows having described above to the after-mentioned example etc. While the absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration and field domestic disturbance angle vibration originating in the nitrogen content heterocycle (pyridine ring) in the organic machine which has a part for the structured division (i) shifts to the number side of tidal waves compared with the organic polymer (a) which does not contain metallic compounds (b) It is supported when the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group (-CO-) in the organic machine which has a part for the structured division (i) has shifted to a low wave number side. However, the metal content organic polymer material of this invention is not necessarily limited to what is making the organic machine with which the metal ion in metallic compounds (b) has a part for the structured division of an organic polymer (a) (i), and coordinate bond, but the above-mentioned organic polymer (a) and the metal content organic polymer material containing metallic compounds (b) are all included irrespective of the joint form in the interior by the range of this invention.

[0057] Even if it adds a metal salt in the case of the segmented polyurethane which, on the other hand, has the conventional ethylene system ionomer, and said J.Appl.Polym.Sci., 1994 and the pyridine ring indicated by 51,365-374 in a side chain, the reforming effect by strong condensation operation [as / in the metal content organic polymer material of this invention] is not done so, but differs from the metal content organic polymer material of this invention greatly at this point.

[0058] and with the metal content organic polymer material of this invention, while the above-mentioned various reforming effects are done so, the transparency which the organic polymer

main part which constitutes the base portion of an organic polymer (a) originally has is not spoiled, and when metal content organic polymer material is a rubber-like polymer, the temperature in a rubber field is received -- there is almost no change of an elastic modulus. Furthermore, the metal content organic polymer material of this invention is equipped with properties, such as antistatic nature, deoxidation nature, and metal adsorptivity, and is further excellent also in properties, such as a dye affinity (coloring nature), with existence of the organic machine which has a part for the structured division in an organic polymer (a) (i).

[0059] The metal content organic polymer material of this invention can contain one sort of additives, such as other organic polymers, an antioxidant, a stabilizer, lubricant, a binder, a thickener, and a coloring agent, or two sorts or more within limits which do not spoil the physical properties substantially if needed.

[0060] The metal content organic polymer material of this invention which the organic polymer (a) of the metal content organic polymer material of this invention obtained by the above especially the shape of a straight chain, and the shape of a branched chain was made to contain metallic compounds (b), and was obtained. Usually, since it will soften or fuse if the shape of a solid-state is presented and heated in ordinary temperature. The conventionally well-known various fabricating methods, such as extrusion molding, injection molding, press forming, flow casting fabrication, cast molding, blow molding, and calender fabrication, are adopted possible [melting fabrication and thermoforming] like usual thermoplastics. A film, a sheet, tubing, a molded product, a hollow article, and a variety of other mold goods can be manufactured.

[0061]

[Example] Although an example and the example of comparison explain this invention concretely below, thereby, this invention is not limited at all. In addition, in the following examples, the section expresses the weight section. Moreover, set for the following examples and examples of comparison. Measurement of the absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration and field domestic disturbance angle vibration originating in the pyridine ring or pyrazine ring in the pyridine ring content side chain radical in each organic polymer material, or a pyrazine ring content side chain radical, And the stretching vibration and the basis of a carbonyl group (-CO-) in this side chain radical : Measurement of the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of -C-N-, The melting point (Tm), the glass transition point (Tg), the decomposition start temperature (Td), the elastic modulus (E'), melt viscosity (MV), and transparency of an organic polymer material were measured or evaluated as follows. [0062] A pyridine ring or the absorption wave number of the infrared radiation based on vibration of each basis in a pyrazine ring content side chain radical (combination): It is a room temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind by the KBr method using a Fourier transform infrared spectrophotometer ("JIR-5500" by JEOL Co., Ltd.). The absorption wave number of the infrared radiation based on the absorption wave number of the infrared radiation based on field domestic disturbance angle vibration of the skeletal vibration originating in the pyridine ring or pyrazine ring in the side chain radical in an organic polymer material, a pyridine ring, or a pyrazine ring, the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical, and the stretching vibration of basis-C-N- was measured. [0063] The melting point ((Tm) and "DSC7" by glass-transition-point (Tg):differential scanning calorimeter [Perkin-Elmer (PERKIN-ELMER)] was used, an organic polymer material was heated by part for 10 degrees-C/of programming rates from the temperature of -150 degrees C to the temperature of 300 degrees C, and the melting point (Tm) and the glass transition point (Tg) were measured.

[0064] Decomposition start temperature (Td): The differential type differential thermobalance ("TAS-200" by physical science electrical machinery incorporated company) was used, an organic polymer material was heated by part for 10-degree-C/from 30 degrees C to 500 degrees C under the nitrogen air current, and decomposition start temperature (Td) was measured. Decomposition start temperature was made into the temperature from which weight reduction begins.

[0065] Elastic modulus (E'): Having carried out press forming of the organic polymer material, having manufactured the film (about 500 micrometers in thickness), and raising the temperature

of this film by part for 3 degrees-C/ of programming rates from -150 degrees C to 150 degrees C, the **** dynamic viscoelasticity measuring device ("DVE-V4" by the rheology company) was used, and the elastic modulus (E') was measured on the frequency of 11Hz.

[0066] Melt viscosity (MV): Press forming of the organic polymer material was carried out, the film (about 2mm in thickness) was manufactured, the cone disk viscometer ("RMS-800" by SHIOMETO Rix Corp.) was used, and the melt viscosity (MV) of this film was measured under the temperature of 180 degrees C, the shear rate 0.1 - the 10-/condition of a second.

[0067] Transparency: An organic polymer material was observed with the naked eye, the transparent thing was made into O and what has become muddy was made into x.

[0068] <<example 1>>

(1) Carboxyl group content denaturation poly dimethylsiloxane [number average molecular weight 40000; a carboxyl group is a side chain radical to poly dimethylsiloxane. After having added the thionyl chloride 14 section to the 0.044-mol joint per one mol of dimethyl siloxy units]40 section, making it react for 120 minutes at 0 degree C and changing the carboxyl group in carboxyl group content denaturation poly dimethylsiloxane into a carbonyl chloride machine, reduced pressure distilling off was carried out, an unreacted thionyl chloride and an unreacted by-product were removed, and the carbonyl chloride machine content denaturation poly dimethylsiloxane 40 section was obtained.

[0069] (2) The carbonyl chloride machine content denaturation poly dimethylsiloxane 40 section obtained by above (1) was dissolved in the tetrahydrofuran 300 section, the 2-aminomethyl pyridine 15 section was added to this, and it was made to react under a room temperature for 20 hours. Subsequently, ethyl acetate is distilled off, after distilling off a tetrahydrofuran, adding the water 1000 section to a residue, adding the ethyl-acetate 1000 section to this and extracting a product in ethyl acetate. The poly dimethylsiloxane [joint rate =0.044 mol of basis expressed with above-mentioned formula (xi) to one mol of dimethyl siloxy units] 40 liquefied section which the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xi) has combined as a side chain radical was obtained.

[0070] (3) After dissolving the denaturation poly dimethylsiloxane 10 section which has the basis expressed with the formula (xi) obtained above (2) as a side chain radical in the tetrahydrofuran / methanol mixed-solvent (1:1 capacity factors) 100 section, when the zinc chloride 0.74 section was added to the solution and the solvent was distilled off, solidification arose immediately and the solid-state-like product of metal (zinc) content denaturation poly dimethylsiloxane was obtained.

[0071] (4) The absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical in the metal (zinc) content denaturation poly dimethylsiloxane of the shape of a solid-state acquired by above (3). The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above. When measured or evaluated, it was as being shown in the following table 1.

[0072] (5) Moreover, when press forming of the metal (zinc) content denaturation poly dimethylsiloxane of the shape of a solid-state acquired by above (3) was carried out to the bottom of the pressure of 2 cm 50-100kg the pile /at the temperature of 180 degrees C, the transparent film with a thickness of about 500 micrometers was able to be obtained. When measured by the method which described above the elastic modulus (E') of this film, at temperature lower than a glass transition point (Tg), 2.1×10^{10} dynes /were [cm] 2, and 1.2×10^8 dynes /were [cm] 2 at temperature higher than a glass transition point (Tg). Moreover, the melt viscosity (MV) of this film was 1.2×10^2 poise.

[0073] <<example 2>>

(1) Instead of adding the zinc chloride 0.74 section in (3) of an example 1, except having added the manganese chloride 0.34 section, it carried out completely like the example 1 and solid-state-like metal (manganese) content denaturation poly dimethylsiloxane was obtained.

(2) The absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration

originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical in the metal (manganese) content denaturation poly dimethylsiloxane of the shape of a solid-state acquired above (1), The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above. When measured or evaluated, it was as being shown in the following table 1. (3) Moreover, when press forming of the metal (manganese) content denaturation poly dimethylsiloxane of the shape of a solid-state acquired by above (2) was carried out to the bottom of the pressure of 2 cm 50-100kg the pile /at the temperature of 130 degrees C, the transparent film with a thickness of about 500 micrometers was able to be obtained. [0074]

<<example 3>>

(1) Instead of adding the zinc chloride 0.74 section in (3) of an example 1, except having added the cobalt chloride 0.36 section, it carried out completely like the example 1 and solid-state-like metal (cobalt) content denaturation poly dimethylsiloxane was obtained.

(2) The absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical in the metal (cobalt) content denaturation poly dimethylsiloxane of the shape of a solid-state acquired above (1), The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above. When measured or evaluated, it was as being shown in the following table 1.

(3) Moreover, when press forming of the metal (cobalt) content denaturation poly dimethylsiloxane of the shape of a solid-state acquired by above (2) was carried out to the bottom of the pressure of 2 cm 50-100kg the pile /at the temperature of 150 degrees C, the transparent film with a thickness of about 500 micrometers was able to be obtained.

[0075] example of <<comparison 1>> -- carboxyl group content denaturation poly dimethylsiloxane [used as a start raw material by (1) of an example 1 -- when the method by which the carboxyl group described above the melting point (Tm), the glass transition point (Tg), and transparency of 0.044-mol joint per one mol of dimethyl siloxy units] as a side chain radical to number-average-molecular-weight 40000; poly dimethylsiloxane measured or estimated, it was as being shown in the following table 2

[0076] example of <<comparison 2>> -- the carboxyl group content denaturation poly dimethylsiloxane [number-average-molecular-weight 40000; poly dimethylsiloxane used as a start raw material by (1) of an example 1 -- a carboxyl group -- as a side chain radical Although the zinc chloride 0.74 section was added to the solution after dissolving the 0.044-mol joint per one mol of dimethyl siloxy units]10 section in the tetrahydrofuran / methanol mixed-solvent (1:1 capacity factors) 100 section, solidification of denaturation poly dimethylsiloxane did not arise, but it was still liquefied. When the method which distilled off the solvent, collected liquefied metal (zinc) content denaturation poly dimethylsiloxane, and described above the melting point (Tm) and glass transition point (Tg), and transparency measured or estimated, it was as being shown in the following table 2.

[0077] <<example 4>>

(1) Both-ends carboxyl group content denaturation poly dimethylsiloxane [number average molecular weight 4840; after the carboxyl group's having added the thionyl chloride 10 section to the both ends of poly dimethylsiloxane at the joint]40 section, making it react for 120 minutes at 0 degree C and changing the carboxyl group in both-ends carboxyl group content denaturation poly dimethylsiloxane into a carbonyl chloride machine, reduced pressure distilling off was carried out, an unreacted thionyl chloride and an unreacted by-product were removed, and the both-ends carbonyl chloride machine content denaturation poly dimethylsiloxane 40 section was obtained.

(2) The both-ends carbonyl chloride machine content denaturation poly dimethylsiloxane 40 section obtained by above (1) was dissolved in the tetrahydrofuran 300 section, the 2-

aminomethyl pyridine 11 section was added to this, and it was made to react under a room temperature for 20 hours. Subsequently, ethyl acetate is distilled off, after distilling off a tetrahydrofuran, adding the water 1000 section to a residue, adding the ethyl-acetate 1000 section to this and extracting a product in ethyl acetate. The poly dimethylsiloxane [joint rate =0.031 mol of basis expressed with above-mentioned formula (xi) to one mol of dimethyl siloxy units] 40 liquefied section which the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xi) has combined with both ends was obtained.

[0078] (3) After dissolving the denaturation poly dimethylsiloxane 10 section which has the basis expressed with the formula (xi) obtained above (2) in both ends in the tetrahydrofuran / methanol mixed-solvent (1:1 capacity factors) 100 section, when the zinc chloride 0.60 section was added to the solution and the solvent was distilled off, solidification arose immediately and the solid-state-like product of metal (zinc) content denaturation poly dimethylsiloxane was obtained.

(4) The absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical of the both ends in the metal (zinc) content denaturation poly dimethylsiloxane of the shape of a solid-state acquired by above (3), The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this both-ends machine (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this both-ends machine, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above. When measured or evaluated, it was as being shown in the following table 1.

[0079] Example of <<comparison 3>>

(1) The same process as (1) of an example 1 and (2) was performed, and the denaturation poly dimethylsiloxane [joint rate =0.044 mol of basis expressed with above-mentioned formula (xi) to one mol of dimethyl siloxy] 40 liquefied section which the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xi) has combined as a side chain radical was obtained.

(2) It remains as it is, without adding metallic compounds to the liquefied denaturation poly dimethylsiloxane obtained above (1). When the absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical, the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above measured or estimated, it was as being shown in the following table 2. [0080]

Example of <<comparison 4>>

(1) The same process as (1) of an example 4 and (2) was performed, and the denaturation poly dimethylsiloxane [joint rate =0.031 mol of basis expressed with above-mentioned formula (xi) to one mol of dimethyl siloxy] 40 liquefied section which has the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xi) was obtained.

(2) It remains as it is, without adding metallic compounds to the liquefied denaturation poly dimethylsiloxane obtained above (1). The absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content machine of the both ends, The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this both-ends machine (-CO-), When the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this both-ends machine, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above measured or estimated, it was as being shown in the following table 2. [0081]

[Table 1]

| | 実 施 例 | | | |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ○有機重合体 (a) : | | | | |
| 窒素含有複素環含有基の結合形態 ¹⁾ | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 両末端型 |
| 窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) ²⁾ | 0.044 | 0.044 | 0.044 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | | | |
| 金属化合物 (b) の種類 | ZnCl ₂ | MnCl ₂ | CoCl ₂ | ZnCl ₂ |
| 金属化合物 (b) の含有量(モル) ³⁾ | 0.044 | 0.022 | 0.022 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | | | |
| 窒素含有複素環含有基における振動波数 | | | | |
| C = O の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1612 | 1616 1606 | 1601 | 1612 |
| C - N の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1570 | 1558 | 1558 | 1556 |
| 窒素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | 1487 | 1485 | 1485 | 1487 |
| 融点 (T _m) (°C) | 139 | 80. | 110 | 198 |
| ガラス転移点 (T _g) (°C) | -127 | -126 | -126 | -126 |
| 色 調 | 薄黄 | 薄黄 | 薄青 | 薄黄 |
| 透明性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

1) ピリジン環含有基の主鎖への結合形態

2) ジメチリシロキサン1モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

3) ジメチリシロキサン1モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

[0082]
 [Table 2]

| | 比 較 例 | | | |
|-----------------------------------|-------|-------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ○有機重合体 (a) : | | | | |
| 窒素含有複素環含有基の結合形態 ¹⁾ | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 両末端型 |
| 窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) ²⁾ | 0.044 | 0.044 | 0.044 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | | | |
| 金属化合物 (b) の種類 | 0 | ZnCl ₂ | 0 | 0 |
| 金属化合物 (b) の含有量(モル) ³⁾ | 0 | 0.044 | 0 | 0 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | | | |
| 窒素含有複素環含有基における振動波数 | | | | |
| C = O の伸縮振動(cm ⁻¹) | — | — | 1653 | 1655 |
| C – N の伸縮振動(cm ⁻¹) | — | — | 1541 | 1541 |
| 窒素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | — | — | 1475 | 1475 |
| 融点 (T _m) (°C) | -50 | -50 | -50 | -50 |
| ガラス転移点 (T _g) (°C) | -125 | -126 | -126 | -126 |
| 色 調 | 無色 | 白濁 | 薄黄 | 薄黄 |
| 透明性 | ○ | × | ○ | ○ |

1) ピリジン環含有基の主鎖への結合形態

2) ジメチリシロキサン1モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

3) ジメチリシロキサン1モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

[0083] The zinc chloride which is one sort of metallic compounds (b) to the denaturation poly dimethylsiloxane which has the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xi) which is one sort of an organic machine which has a part for the structured division (i) from the result of above-mentioned Table 1 and 2 as a side chain radical or a both-ends machine, The metal content denaturation poly dimethylsiloxane of examples 1-4 which blended the manganese chloride or the cobalt chloride It compares with the denaturation poly dimethylsiloxane [the denaturation poly dimethylsiloxane which has the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xi) as a side chain radical or a both-ends machine] of the example 3 of comparison which does not contain metallic compounds (b), or the example 4 of comparison. While the absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration originating in the pyridine ring content side chain radical expressed with a formula (xi) or the pyridine ring in a both-ends machine shifts all to the number side of tidal waves The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the pyridine ring content side chain radical expressed with a formula (xi) or the carbonyl group in a both-ends machine (-CO-) has shifted to a low wave number side. Between the denaturation poly dimethylsiloxane and metallic compounds (b) which have a pyridine ring content machine as a side chain radical or a both-ends machine, it turns out that the strong interaction has arisen irrespective of the format of denaturation, or the kind of metal salt.

[0084] Furthermore, let the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xi) which is one sort of an organic machine which has a part for the structured division (i) from the result of above-mentioned Table 1 and 2 be a side chain radical or a both-ends machine. The melting point (T_m) becomes high sharply compared with the denaturation poly dimethylsiloxane of the examples 1-4 of comparison which make the shape of liquid, the metal content denaturation poly dimethylsiloxane of examples 1-4 which added the zinc chloride, the manganese chloride, or the cobalt chloride which is one sort of metallic compounds (b) to the denaturation poly dimethylsiloxane which it has presents the shape of a solid-state, and it turns out that it can use as a charge of forming material in which melting fabrication is possible as it is,

and that it is good

[0085] <<Example 5>>

(1) a carboxyl group -- having -- being liquefied -- denaturation -- a polyisoprene -- [-- Co., Ltd. -- Kuraray -- make -- " -- LIR -- 410 -- " --; -- number average molecular weight -- 25000 --; -- a maleic acid -- a methyl -- a half -- ester -- denaturation -- a polyisoprene -- namely, -- a principal chain -- a part -- a monomeric unit (isoprene unit) -- one -- a mol -- per -- a carboxyl group -- 0.031 -- a mol -- having joined together -- denaturation -- a polyisoprene --] -- 40 -- the section -- It removed and the carbonyl chloride machine content denaturation polyisoprene 40 section was obtained.

[0086] (2) The carbonyl chloride machine content denaturation polyisoprene 40 section obtained by above (1) was dissolved in the tetrahydrofuran 300 section, the 2-aminomethyl pyridine 10 section was added to this, and it was made to react under a room temperature for 20 hours. Subsequently, it is since the liquefied product will have carried out layer separation from the methanol as a lower layer if a product is added into a methanol, after distilling off a tetrahydrofuran. The polyisoprene [joint rate = 0.031 mol of basis expressed with above-mentioned formula (xi) to one mol (isoprene unit) of monomeric units] 40 liquefied section which the pyridine ring content machine which collects lower layers and is expressed with the above-mentioned formula (xi) has combined as a side chain radical was obtained.

[0087] (3) After dissolving the denaturation polyisoprene 10 section which has the basis expressed with the above-mentioned formula (xi) obtained above (2) as a side chain radical in the tetrahydrofuran / methanol mixed-solvent (1:1 capacity factors) 100 section, solidification arose immediately with ** which adds the zinc chloride 0.58 section to the solution, and distills off a solvent, and the solid-state-like product of a metal (zinc) content denaturation polyisoprene was obtained.

[0088] (4) The absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical in the metal (zinc) content denaturation polyisoprene of the shape of a solid-state acquired by above (3), The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above. When measured or evaluated, it was as being shown in the following table 3. [0089] (5) Moreover, when press forming of the metal (zinc) content denaturation polyisoprene of the shape of a solid-state acquired by above (3) was carried out to the bottom of the pressure of 2 cm 50-100kg the pile /at the temperature of 150 degrees C, the transparent film with a thickness of about 500 micrometers was able to be obtained. When measured by the method which described above the elastic modulus (E') of this film, at temperature lower than a glass transition point (Tg), 2.2×10^{10} dynes /were [cm] 2, and 5.0×10^{10} dynes /were [cm] 2 at temperature higher than a glass transition point (Tg). Moreover, the melt viscosity (MV) of this film was 1.5×10^2 poise.

[0090] Example of <<comparison 5>>

(1) The same process as (1) of an example 5 and (2) was performed, and the denaturation polyisoprene [joint rate = 0.031 mol of basis expressed with above-mentioned formula (xi) to one mol of polyisoprenes] 40 liquefied section which the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xi) has combined as a side chain radical was obtained.

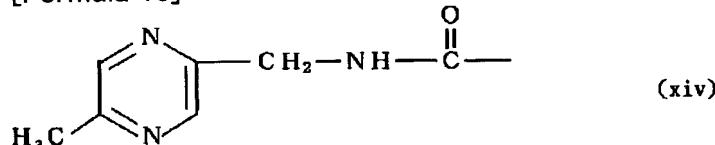
(2) It remains as it is, without adding metallic compounds to the liquefied denaturation polyisoprene obtained above (1). The absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical, The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), When the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above measured or estimated, it was as being shown in the following table 4.

[0091] <<Example 6>>

(1) The carbonyl chloride machine content denaturation polyisoprene 40 section which obtained by performing the same process as (1) of an example 5 was dissolved in the tetrahydrofuran 300 section, the 2-aminomethyl-5-methyl pyrazine 11.4 section was added to this, and it was made to react under a room temperature for 20 hours. Subsequently, it is since the liquefied product will have carried out layer separation from the methanol as a lower layer if a product is added into a methanol, after distilling off a tetrahydrofuran. Lower layers were collected and the polyisoprene [joint rate =0.031 mol of basis expressed with formula (xiv) to one mol (isoprene unit) of monomeric units] 40 liquefied section which the pyrazine ring content machine expressed with the following formula (xiv) has combined as a side chain radical was obtained.

[0092]

[Formula 15]



[0093] (2) After dissolving the denaturation polyisoprene 10 section which has the basis expressed with the above-mentioned formula (xiv) obtained above (1) as a side chain radical in the tetrahydrofuran / methanol mixed-solvent (2:1 capacity factors) 100 section, solidification arose immediately with ** which adds the zinc chloride 0.58 section to the solution, and distills off a solvent, and the solid-state-like product of a metal (zinc) content denaturation polyisoprene was obtained.

(3) The absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyrazine ring in the pyrazine ring content side chain radical in the metal (zinc) content denaturation polyisoprene of the shape of a solid-state acquired by above (2), The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above. When measured or evaluated, it was as being shown in the following table 3.

[0094] Example of <<comparison 6>>

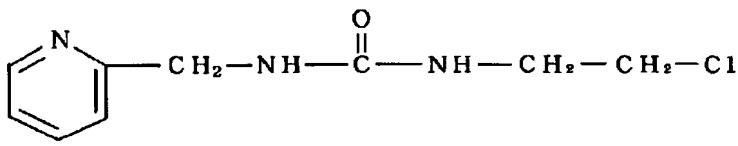
(1) The same process as (1) of an example 6 was performed, and the polyisoprene [joint rate =0.031 mol of basis expressed with formula (xiv) to one mol (isoprene unit) of monomeric units] 40 liquefied section which the pyrazine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xiv) has combined as a side chain radical was obtained.

(2) It remains as it is, without adding metallic compounds to the liquefied denaturation polyisoprene obtained above (1). The absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyrazine ring in the pyrazine ring content side chain radical, The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), When the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above measured or estimated, it was as being shown in the following table 4. [0095] <<example 7>>

(1) The dimethylformamide solution 80 section which dissolved the 2-aminomethyl pyridine 15 section in the dimethylformamide 150 section, and dissolved the 2-chloro ethyl iso SHINETO 13 section in this under ice-cooling was added, and it was made to react at 50 degrees C for 2 hours. Subsequently, since precipitation had deposited when this solution was added underwater, these was filtered and collected and the compound 25 section expressed with the following formula (xv) was obtained.

[0096]

[Formula 16]

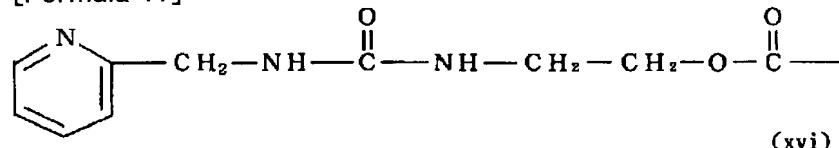


[0097] (2) Denaturation Polyisoprene [which has the carboxyl group used as a start raw material by (1) of the above-mentioned example 5 -- Kuraray -- make -- the methanol solution 30 section which dissolved the "LIR410"] 40 section in the tetrahydrofuran 300 section, and dissolved the sodium-hydroxide 1.5 section in this was added, and it agitated at the room temperature for 1 hour. The tetrahydrofuran solution 100 section which dissolved the compound 20 section expressed with the above-mentioned formula (xv) obtained by above (1) was added to this solution, and it was made to react to it under a room temperature for 40 hours.

Subsequently, it is since the liquefied product will have carried out layer separation from the methanol as a lower layer if a product is added into a methanol, after distilling off a tetrahydrofuran. The liquefied polyisoprene [joint rate = 0.031 mol of basis expressed with following formula (xvi) to one mol (isoprene unit) of monomeric units] 40 section which the pyridine ring content machine which collects lower layers, washes by the methanol / water mixed solvent (2:1 volume ratios) further, and is expressed with the following formula (xvi) has combined as a side chain radical was obtained.

[0098]

[Formula 17]



[0099] (3) After dissolving the denaturation polyisoprene 10 section which has the basis expressed with the above-mentioned formula (xvi) obtained above (2) as a side chain radical in the tetrahydrofuran / methanol mixed-solvent (2:1 volume ratios) 100 section, solidification arose immediately with ** which adds the zinc chloride 0.60 section to the solution, and distills off a solvent, and the solid-state-like product of a metal (zinc) content denaturation polyisoprene was obtained.

(4) The absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical in the metal (zinc) content denaturation polyisoprene of the shape of a solid-state acquired by above (3), The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above. When measured or evaluated, it was as being shown in the following table 3. [0100] Example of <<comparison 7>>

(1) The same process as (1) of an example 7 and (2) was performed, and the polyisoprene [joint rate = 0.031 mol of basis expressed with formula (xvi) to one mol (isoprene unit) of monomeric units] 40 liquefied section which the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xvi) has combined as a side chain radical was obtained.

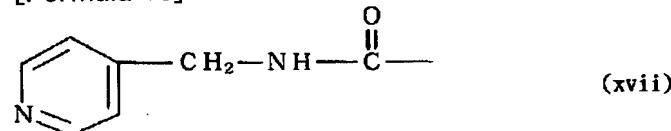
(2) It remains as it is, without adding metallic compounds to the liquefied denaturation polyisoprene obtained above (1). The absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical, The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), When the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above measured or estimated, it was as being shown in the following

table 4. [0101] Example of <<comparison 8>>

(1) The carbonyl chloride machine content denaturation polyisoprene 40 section which obtained by performing the same process as (1) of an example 5 was dissolved in the tetrahydrofuran 300 section, the 4-aminomethyl pyridine 10 section was added to this, and it was made to react under a room temperature for 20 hours. Subsequently, it is since the liquefied product will have carried out layer separation from the methanol as a lower layer if a product is added into a methanol, after distilling off a tetrahydrofuran. Lower layers were collected and the polyisoprene [joint rate =0.031 mol of basis expressed with formula (xvii) to one mol (isoprene unit) of monomeric units] 40 liquefied section which the pyridine ring content machine expressed with the following formula (xvii) has combined as a side chain radical was obtained.

[0102]

[Formula 18]



[0103] (2) After dissolving the denaturation polyisoprene 10 section which has the basis expressed with the above-mentioned formula (xvii) obtained above (1) as a side chain radical in the tetrahydrofuran / methanol mixed-solvent (2:1 capacity factors) 100 section, solidification arose immediately with ** which adds the zinc chloride 0.58 section to the solution, and distills off a solvent, and the solid-state-like product of a metal (zinc) content denaturation polyisoprene was obtained.

(3) The absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical in the metal (zinc) content denaturation polyisoprene of the shape of a solid-state acquired by above (2), The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm) and a glass transition point (Tg), and the method that described transparency above. When measured or evaluated, it was as being shown in the following table 4. [0104]

[Table 3]

| | 実 施 例 | | |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 5 | 6 | 7 |
| ○有機重合体 (a) : | | | |
| 窒素含有複素環含有基の種類 ¹⁾ | 2-ピリジル | 2-ピラジル | 2-ピリジル |
| 側鎖と主鎖の結合の種類 ²⁾ | アミド結合 | アミド結合 | ケラ結合 |
| 窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) ³⁾ | 0.031 | 0.031 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | | |
| 金属化合物 (b) の種類 | ZnCl ₂ | ZnCl ₂ | ZnCl ₂ |
| 金属化合物 (b) の含有量(モル) ⁴⁾ | 0.031 | 0.031 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | | |
| 窒素含有複素環含有基における振動波数 | | | |
| C = O の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1610 | 1668 1616 | 1624 |
| C - N の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1560 | 1560 1543 | 1548 |
| 窒素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | 420 | 424 417 | 418 |
| 融点 (T _m) (°C) | 103 | 90 | 90 |
| ガラス転移点 (T _g) (°C) | -72 | -72 | -72 |
| 色 調 | 薄黄 | 薄黄 | 薄黄 |
| 透明性 | ○ | ○ | ○ |

1) ピリジン環またはピラジン環含有基の種類

2) 窒素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有側鎖基と主鎖の結合の種類

3) イソブレン1モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有基の結合割合

4) イソブレン1モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

[0105]

[Table 4]

| | 比 較 例 | | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|-------------------|
| | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ○有機重合体 (a) : | | | | |
| 窒素含有複素環含有基の種類 ¹⁾ | 2-ピリジン | 2-ピラジン | 2-ピリジン | 4-ピリジン |
| 側鎖と主鎖の結合の種類 ²⁾ | 7ミド結合 | 7ミド結合 | カルダ結合 | 7ミド結合 |
| 窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) ³⁾ | 0.031 | 0.031 | 0.031 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | | | |
| 金属化合物 (b) の種類 | 0 | 0 | 0 | ZnCl ₂ |
| 金属化合物 (b) の含有量(モル) ⁴⁾ | 0 | 0 | 0 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | | | |
| 窒素含有複素環含有基における振動波数 | | | | |
| C = O の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1664 | 1668 | 1641 | 1666 1626 |
| C – N の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1541 | 1543 | 1514 | 1550 |
| 窒素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | 403 | 417 | 418 | 420 |
| 融点 (T _m) (°C) | – | – | – | – |
| ガラス転移点 (T _g) (°C) | –72 | –72 | –72 | –72 |
| 色 調 | 薄黄 | 薄黄 | 薄黄 | 薄黄 |
| 透明性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

1) ピリジン環またはピラジン環含有基の種類

2) 窒素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有側鎖基と主鎖の結合の種類

3) イソブレン1モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有基の結合割合

4) イソブレン1モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

[0106] Added the zinc chloride which is one sort of metallic compounds (b) to the denaturation polyisoprene which has the above-mentioned formula (xi) and (xvi) the pyridine ring content machine with which it is expressed which are one sort of an organic machine which has a part for the structured division (i) as a side chain radical from the result of above-mentioned Table 3 and 4. The metal content denaturation polyisoprene of an example 5 and an example 7 It compares with the denaturation polyisoprene [the denaturation polyisoprene which has the above-mentioned formula (xi) and (xvi) the pyridine ring content machine with which it is expressed as a side chain radical] of the example 5 of comparison which does not contain a zinc chloride, and the example 7 of comparison. While the absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyridine ring in a formula (xi) and (xvi) the pyridine ring content side chain radical expressed shifts to the number side of high peripheries The above-mentioned formula (xi) and (xvi) the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in the pyridine ring content side chain radical expressed (-CO-) have shifted to a low wave number side. It is understood that the strong interaction arose between the denaturation polyisoprene which has a formula (xi) and (xvi) the pyridine ring content side chain radical expressed, and the zinc ion of a zinc chloride, and condensation of a denaturation polyisoprene and solidification have arisen.

[0107] Furthermore, let the above-mentioned formula (xi) which is one sort of an organic machine which has a part for the structured division (i) or (xvi) the pyridine ring content machine with which it is expressed, and the pyrazine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xiv) be side chain radicals from the result of above-mentioned Table 3 and 4. The metal content denaturation polyisoprene of the examples 5–7 which blended the zinc chloride which is one sort of metallic compounds (b) with the denaturation polyisoprene which it has, and were acquired The melting point (T_m) is high sharply compared with the denaturation

polyisoprene of the examples 5-7 of comparison which makes the shape of liquid, the shape of a solid-state is presented in ordinary temperature, moreover, the metal content polyisoprene of the shape of the solid-state is possible, and can be effectively used as a charge of forming material in melting fabrication, and it turns out that it is transparent.

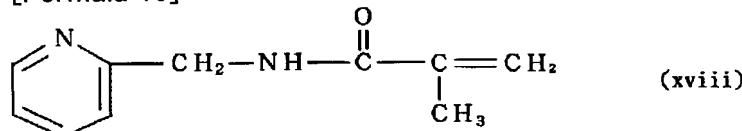
[0108] Let the pyridine ring content machine by which such a strong interaction is expressed with the above-mentioned formula (xi) be a side chain radical. It is shown that that it is discovered also in the denaturation polyisoprene which has the pyrazine ring content machine expressed not only with the denaturation polyisoprene which it has but with the above-mentioned formula (xiv) as a side chain radical originated in structure (namely, the structure which a basis B has combined with the position of the 2nd place to the nitrogen atom which has the lone-pair electrons contained in a heterocycle) as shown in the above-mentioned formula (i) of the heterocycle in which the above-mentioned interaction has the nitrogen atom which has a lone-pair electrons. This is understood from the high melting point accompanying the condensation and it by the strong interaction being not discovered in the example 8 of comparison which uses the denaturation polyisoprene which is expressed with the above-mentioned formula (xvii), and which has the pyridine ring content machine in which the basis B in the above-mentioned formula (i) has the structure combined with the position of the 4th place to the nitrogen atom which has the lone-pair electrons contained in a heterocycle as a side chain radical.

[0109] <<Example 8>>

(1) The METAKU roil chloride 20 section was dissolved in the tetrahydrofuran 500 section, the 2-aminomethyl pyridine 25 section and the potassium carbonate 50 section were added to this under ice-cooling, and it was made to react at a room temperature for 10 hours. Subsequently, after distilling off a tetrahydrofuran, having added the water 500 section to the residue, adding the ethyl-acetate 500 section to this and extracting a product in ethyl acetate, distilled off ethyl acetate, it was made to recrystallize from n pentane / ethyl-acetate mixed solvent (1/1 volume ratio), and the compound 20 section expressed with the following formula (xviii) was obtained.

[0110]

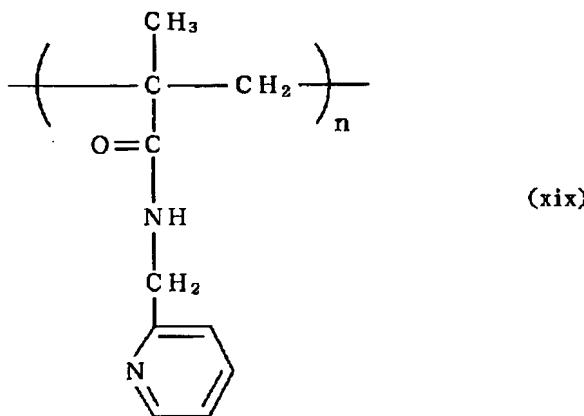
[Formula 19]



[0111] (2) The compound 20 section and the benzoyl-peroxide 0.3 section which are expressed with the formula (xviii) obtained by above (1) are dissolved in the toluene / methanol mixed-solvent (5/1 volume ratio) 300 section, and after performing the nitrogen purge of the oxygen dissolved in a 1-hour medium, it was made to react at 75 degrees C for 15 hours. Since precipitation deposited when this reaction solution was added into n-hexane, these was filtered and collected and the denaturation poly methacrylamide 8 section which has the pyridine ring content machine expressed with the following formula (xix) was obtained.

[0112]

[Formula 20]



[0113] (3) Since solidification arose immediately and the solid-state-like product of metal (zinc) content denaturation poly methacrylamide had deposited when the zinc chloride 6.2 section was added to the solution after dissolving the denaturation poly methacrylamide 8 section which has the basis expressed with the formula (xix) obtained by above (2) in the tetrahydrofuran / methanol mixed-solvent (3/1 volume ratio) 100 section, these was filtered and collected.

(4) The absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical in the metal (zinc) content denaturation poly methacrylamide of the shape of a solid-state acquired by above (3), The method which described above the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm), and decomposition start temperature (Td). When measured, it was as being shown in the following table 5.

[0114] Example of <<comparison 9>>

(1) The same process as (1) of an example 8 and (2) was performed, and the denaturation poly methacrylamide 8 section which has the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xix) was obtained.

(2) It remains as it is, without adding metallic compounds to the denaturation poly methacrylamide obtained above (1). When measured by the method which described above the absorption wave number of the infrared radiation based on the skeletal vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content side chain radical, the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group in this side chain radical (-CO-), the absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of basis-C-N- in this side chain radical, the melting point (Tm), and decomposition start temperature (Td), it was as being shown in the following table 5. [0115]

[Table 5]

| | 実施例 8 | 比較例 9 |
|-----------------------------------|-------------------|-------|
| ○有機重合体 (a) : | | |
| 窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) ¹⁾ | 1.0 | 1.0 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | |
| 金属化合物 (b) の種類 | ZnCl ₂ | 0 |
| 金属化合物 (b) の含有量(モル) ²⁾ | 1.0 | 0 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | |
| 窒素含有複素環含有基における振動波数 | | |
| C = O の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1612 | 1659 |
| C - N の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1537 | 1514 |
| 窒素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | 420 | 403 |
| 融点 (Tm) (°C) | 260 | — |
| 分解開始温度 (°C) | 350 | 250 |

1) メタクリル単位 1 モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

2) メタクリル単位 1 モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

[0116] Added the zinc chloride which is one sort of metallic compounds (b) to the denaturation poly methacrylamide which has the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xix) which is one sort of an organic machine which has a part for the structured division (i) from the result of the above-mentioned table 5. The metal content denaturation poly methacrylamide of an example 8 It compares with the denaturation poly methacrylamide [the denaturation poly methacrylamide which has the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xix)] of the example 9 of comparison which does not contain a zinc chloride. While the absorption wave number of the infrared radiation based on the field domestic disturbance angle vibration originating in the pyridine ring in the pyridine ring content machine expressed with a formula (xix) shifts to the number side of high peripheries The absorption wave number of the infrared radiation based on the stretching vibration of the carbonyl group (-CO-) in the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xix) has shifted to a low wave number side. It turns out that the strong interaction has arisen between the denaturation poly methacrylamide which has the pyridine ring content machine expressed with a formula (xix), and the zinc ion of a zinc chloride. [0117] Furthermore, the zinc chloride which is one sort of metallic compounds (b) is blended with the denaturation poly methacrylamide which has the pyridine ring content machine expressed with the above-mentioned formula (xix) which is one sort of an organic machine which has a part for the structured division (i) from the result of the above-mentioned table 5. While discovering the melting point (Tm) to an elevated temperature very much compared with the denaturation poly methacrylamide of the example 9 of comparison, as for the metal content denaturation poly methacrylamide of the acquired example 8, it turns out that decomposition start temperature becomes high sharply and thermal resistance is improving very much. And melting fabrication is possible for the metal salt content denaturation poly methacrylamide of an example 8, and it can be effectively used as a charge of forming material.

[0118]

[Effect of the Invention] With the metal content organic polymer material of this invention, the strong interaction has arisen between organic polymers (a) and metallic compounds (b) with the organic machine which has a part for the structured division (i), strong condensation structure is formed of it and an organic polymer material sharply reformed in many properties, such as dynamic properties, such as thermal resistance and intensity, chemical resistance, moisture resistance, and foaming-proof nature, is formed. It is blending metallic compounds (b) with an organic polymer (a), especially when an organic polymer's (a's) is a polymer of the shape of a

straight chain which presents the shape of liquid, and the shape of a branched chain. It becomes an organic polymer material of the shape of a solid-state usable as it is as a solid-state in ordinary temperature, and since this organic polymer material is softened and/or fused by heating like usual thermoplastics, with melting fabrication or hot forming, it can fabricate to various mold goods very easily and smoothly, and it can be used for them. and since melting was possible, the metal content organic polymer material of this invention in which this melting fabrication is possible was solidified in the shape of a solid-state using the vulcanizing agent or the cross linking agent -- if it remains as it is, it differs, heating fusion is carried out, and since a reuse can be carried out, unreplicable conventional diene system rubber, silicone rubber, etc. are very useful also in this point

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239583

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------------|---------------|--------|
| C 08 L 101/12 | L T B | C 08 L 101/12 | C 08 L 101/12 | L T B |
| C 08 K 3/10 | K A C | C 08 K 3/10 | C 08 K 3/10 | K A C |
| 5/09 | K A R | 5/09 | 5/09 | K A R |
| 5/56 | K C F | 5/56 | 5/56 | K C F |

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全21頁)

(21)出願番号 特願平7-70483

(22)出願日 平成7年(1995)3月6日

(71)出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 森口 信弘
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72)発明者 津軽 利紀
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(74)代理人 弁理士 辻 良子

(54)【発明の名称】 金属含有有機重合体材料

(57)【要約】

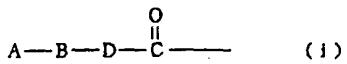
【構成】 (a)式; A-B-D-C0-[式中Aは孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環、Bは複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している直接結合又はアルキレン基、Dは-NQ₁-、-C(Q₂)(Q₃)-又は-O-]で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体;並びに(b)周期律表の周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族及び第5B族の金属化合物のうちの少なくとも1種を含有する金属含有有機重合体材料、並びにそれによる成形用材料。

【効果】 本発明の金属含有有機重合体材料では有機重合体(a)と金属化合物(b)との間に強い相互作用が生じて強い凝集構造が形成されて、耐熱性、力学的特性、耐薬品性、耐湿性、耐発泡性等が大幅に改質され、特に有機重合体(a)が液状を呈する直鎖状又は分岐した鎖状の重合体の場合は、常温で固体を呈しそのまま使用可能で、且つ溶融成形や再生利用が可能な熱可塑性の金属含有有機重合体材料が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記の式(i) ;

【化1】



[上記の式中、Aは孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環を表し、Bは前記の複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している結合またはアルキレン基を表し、Dは $-NQ^1-$ 、 $-C(Q^2)$ (Q^3)または $-O-$ を表し、ここで Q^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 Q^2 および Q^3 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す]で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体；並びに(b) 周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属化合物のうちの少なくとも1種；を含有することを特徴とする金属含有有機重合体材料。

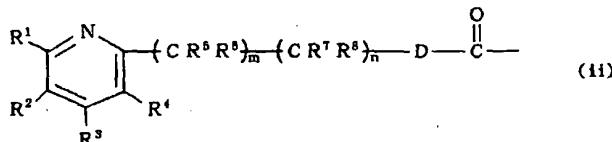
【請求項2】 有機重合体(a)が、式(i)における複素環Aが孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む置換されていないかまたは置換されている6員*

*環または5員環からなる複素環である前記の式(i)で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体である、請求項1の金属含有有機重合体材料。

【請求項3】 有機重合体(a)が、式(i)における複素環Aが置換されていないかまたは置換されているピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、オキサジン環、キノリン環、イソキノリン環、ナフチリジン環、フェナントリジン環、ピリドキノリン環、プリン環、ブテリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナジン環、チアジアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、テトラゾール環、イミダゾリン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾリン環またはインダゾール環である前記の式(i)で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体である、請求項2の金属含有有機重合体材料。

【請求項4】 有機重合体(a)が、式(i)で表される構造部分を有する有機基として、下記の式(ii)；

【化2】



[上記の式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 m および n はそれぞれ独立して0～6の整数を表し、Dは $-NQ^1-$ 、 $-C(Q^2)$ (Q^3)または $-O-$ を表し、ここで Q^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 Q^2 および Q^3 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す]で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体である、請求項2または3の金属含有有機重合体材料。

【請求項5】 金属化合物(b)が、周期律表の第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族および第4B族の金属化合物のうちの少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項の金属含有有機重合体材料。

【請求項6】 金属化合物(b)が、Zn(II)、Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Pb(II)およびFe(III)の化合物の少なくとも1種である請求項1～5のいずれか1項の金属含有有機重合体材料。

【請求項7】 有機重合体(a)が鎖状または分岐した鎖状構造を有する有機重合体である請求項1～6のいずれか1項の金属含有有機重合体材料。

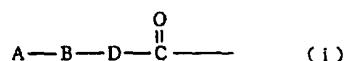
30 【請求項8】 金属化合物(b)における金属が、有機重合体(a)に配位結合またはイオン結合している請求項1～7のいずれか1項の金属含有有機重合体材料。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項の金属含有有機重合体材料からなる成形用材料。

【請求項10】 請求項9の成形用材料を用いて溶融成形を行って成形品を製造する方法。

【請求項11】 (a) 下記の式(i)；

【化3】



[上記の式中、Aは孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環を表し、Bは前記の複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している結合またはアルキレン基を表し、そしてDは $-NQ^1-$ 、 $-C(Q^2)$ (Q^3)または $-O-$ を表し、ここで Q^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 Q^2 および Q^3 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す]で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体に対して、(b) 周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第

50 2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第

7 A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属化合物のうちの少なくとも1種を配合して、有機重合体(a)を改質する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、窒素含有複素環とカルボニル基(-CO-)を有する特定の有機基を側鎖基および/または末端基として有する有機重合体に対して特定の金属化合物を含有させた金属含有有機重合体材料、該金属含有有機重合体材料からなる成形用材料、該金属含有有機重合体材料よりなる成形品の製造方法、並びに前記特定の有機重合体を金属化合物の配合によって改質する方法に関するものである。そして、前記した特定の有機重合体に対して特定の金属化合物を含有させてなる本発明の金属含有有機重合体材料は、該有機重合体と該金属化合物との相互作用によって強い凝集構造を形成して、耐熱性、力学的特性、耐薬品性、成形性、再生利用性などの諸特性が、従来既知の有機重合体に比べて、大幅に改質されている。

【0002】

【従来の技術】有機重合体に金属塩(金属イオン)を加えて金属イオンと重合体との間にイオン架橋や配位結合などの相互作用を生じさせてその力学的特性や耐熱性などを向上させた金属含有有機重合体材料としては、従来そのいくつかが既に知られている。そして、従来既知の金属含有有機重合体材料は、一般に融点または軟化点以上に加熱すると溶融したり可塑化するため、溶融成形や加熱加工が可能であり、しかもそのような金属含有有機重合体材料は加熱溶融によって再生利用が可能であることから、高性能重合体として様々な分野で期待され、その一層の研究・開発が進められている。

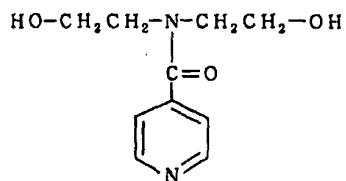
【0003】金属イオンによるイオン架橋を利用した重合体としては、エチレンーアクリル酸共重合体に金属塩を加えて形成された、いわゆるエチレン系イオノマーが古くから知られ実用化されている(例えば米国特許第3264272号明細書等)。エチレン系イオノマーは、加工温度ではイオン結合が解離することによって熱可塑性を示し、一方使用温度ではイオン結合部分がイオンクラスターを形成して架橋点となって凝集体を形成するという特異的な物性を有しており、そのような物性を利用して、包装フィルム、ゴルフボール、スキー靴などに用いられている。しかしながら、上記したイオノマーは、吸湿性が高く、湿潤雰囲気では物性低下を生じ、成形時に発泡することがあり、しかもイオン架橋の度合いが高くなるにつれて重合体の融点が下がり耐熱性が低下するという欠点を有する。

【0004】また、最近では、メチレンジフェニルジイソシアネートとポリ(テトラメチレンオキサイド)とから形成されたウレタンプレポリマーに、下記の式で表されるN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)イソニコチ

ンアミド;

【0005】

【化4】



10 を鎖伸長剤として反応させて、ピリジン環を側鎖に有するセグメント化ポリウレタンを形成し、それに金属塩を加えて、側鎖基のピリジン環の窒素原子と金属イオンとの間に配位結合を形成させて、ポリウレタンの改質を試みた報告がなされている(J. Appl. Polym. Sci., 1994, 51, 365-374)。

【0006】しかしながら、上記したセグメント化ポリウレタンの場合は、ピリジン環の窒素原子に対して4位の位置にカルボニル基(-CO-)が存在するものの、そのカルボニル基は金属イオンとの配位結合にはあまり

20 関与せず、ピリジン環の窒素原子と金属イオンとの間で配位結合がなされているに過ぎない。そのために、このセグメント化ポリウレタンにおける架橋形成による凝集性の発現は、主としてウレタン構造部分の水素結合に依存しており、ピリジン環の窒素原子と金属イオンとの間の配位結合はポリウレタンの凝集性の発現に大きくは寄与しておらず、配位結合による改質効果が十分であるとは言い難い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属イオンを導入した際に有機重合体と金属イオンとの間に強い相互作用が生じて、優れた力学的特性を有する有機重合体材料へと改質され、しかも溶融成形や熱軟化加工が可能で種々の成形品へと簡単に且つ円滑に成形することができ、しかも用に供した後は溶融して再利用することができる、金属含有有機重合体材料およびそれからなる成形用材料を提供することである。そして、本発明の目的は、金属イオンを含有しているにも拘わらず、耐湿性の低下、融点の低下などに伴う耐熱性の低下、溶融成形時の発泡などがなく、耐湿性、耐熱性、耐薬品性、耐発泡性などの諸特性に優れる金属含有有機重合体材料およびそれからなる成形用材料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らが検討を重ねた結果、孤立電子対(ローンペア; lone pair)を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環を有し且つその複素環の前記の窒素原子の2位の位置に式; -D-CO- [式中Dは-NQ₁-、-C(Q²)(Q³)-または-O-を表し、ここでQ¹は水素原子またはアルキル基を表し、Q²およびQ³は50 それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキ

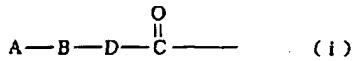
ル基を表す] で表される基が直接またはアルキレン基を介して結合している構造部分を有する有機基を、有機重合体に対して側鎖基および/または末端基として導入し、そのような特定の有機基を導入した重合体に、特定の金属化合物（金属イオン）を配合すると、前記重合体と金属イオンとの間に強い相互作用が生じて、強い凝集構造を形成すること、そしてそれにより得られる金属含有有機重合体材料は耐湿性の低下、融点の低下などに伴う耐熱性の低下、溶融成形時の発泡などがなく、耐湿性、耐熱性、耐薬品性、耐発泡性、力学的特性などの諸特性に優れていること、更には上記の有機基を導入する有機重合体が直鎖状または分岐した鎖状の構造を有する有機重合体である場合は、金属イオンの導入により得られる金属含有有機重合体材料は、熱可塑性であって溶融成形や熱軟化加工が可能であり、しかも溶融して再生利用できることを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、(a) 下記の式

(i) :

【0010】

【化5】



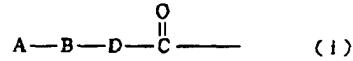
【上記の式中、Aは孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環を表し、Bは前記の複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している結合またはアルキレン基を表し、そしてDは-NQ¹-、-C(Q²)(Q³)-または-O-を表し、ここでQ¹は水素原子またはアルキル基を表し、Q²およびQ³はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す] で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体 [以下「有機重合体 (a)」と略称する] ; 並びに (b) 周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属化合物 [以下「金属化合物 (b)」と略称する] のうちの少なくとも1種; を含有することを特徴とする金属含有有機重合体材料である。

【0011】そして、本発明は、上記の有機重合体 (a) と金属化合物 (b) を含有する金属含有有機重合体材料からなる成形用材料である。更に、本発明は、上記の成形用材料を用いて溶融成形を行って成形品を製造する方法である。そして、本発明は、上記の有機重合体 (a) に対して、上記の金属化合物 (b) のうちの少なくとも一種を配合して、有機重合体 (a) を改質する方法である。

【0012】以下に本発明について詳細に説明する。まず、本発明では、有機重合体 (a) が、下記の式 (i) ;

【0013】

【化6】



【上記の式中、A、BおよびDは前記定義のとおりである】 で表される構造部分を有する有機基を持っていることが必要である。

【0014】ここで、本発明において、「有機重合体

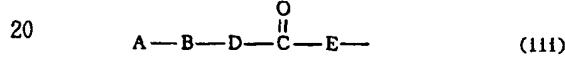
10 (a) が、式 (i) で表される構造部分を有する有機基を持っている」とは、

① 式 (i) で表される構造部分が、有機重合体 (a) のベース部分を構成する有機重合体本体に直接結合している場合; または

② 式 (i) で表される構造部分が、下記の式 (ii) ;

【0015】

【化7】



【上記の式中、A、BおよびDは前記定義のとおりあり、Eは式 (i) で表される構造部分と有機重合体

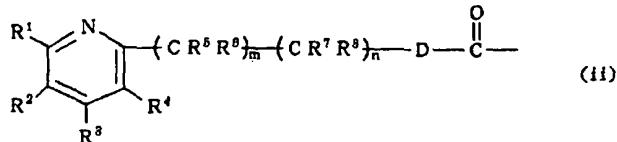
(a) のベース部分とを連結する基であって、例えば-NQ⁴-、-O-、-W¹-、-NQ⁵-W²-、-O-W³-などを表し、ここでQ⁴およびQ⁵はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、W¹、W²およびW³はそれぞれ独立して1個以上の酸素原子、硫黄原子または窒素原子で中断されていてもよい直鎖状または分岐した鎖状の2価の炭化水素基を表す] で示されるように、基Eを介して有機重合体 (a) のベース部分を構成する有機重合体本体に結合している場合のいずれであってもよいことを意味する。

【0016】上記の式 (i) で表される構造部分において、その複素環Aは、孤立電子対 (すなわちローンペア; lone pair) を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環であることが必要であり、複素環Aが孤立電子対を有する窒素原子を含む置換されていないかまたは置換されている6員環または5員環よりなる複素環であるのが好ましい。そのような複素環Aの例としては、置換されていないかまたは置換されている、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、オキサジン環、キノリン環、イソキノリン環、ナフチリジン環、フェナントリジン環、ピリドキノリン環、プリン環、ブテリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナジン環、チアジアジン環などの6員環またはそれらの誘導体; イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、テトラゾ

40 して、置換されていないかまたは置換されている、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、オキサジン環、キノリン環、イソキノリン環、ナフチリジン環、フェナントリジン環、ピリドキノリン環、プリン環、ブテリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナジン環、チアジアジン環などの6員環またはそれらの誘導体; イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、テトラゾ

一環、イミダゾリン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾリン環、インダゾール環などの5員環またはそれらの誘導体を挙げることができる。有機重合体(a)中に式(i)で表される構造部分を有する有機基が複数個存在する場合は、それらの有機基は同じであっても、または異なっていてもよい。上記したうちでも、式(i)で表される構造部分における複素環Aは、置換されていないかまたは置換されているピリジン環であるのが、複素環の孤立電子対の電子密度が高く、強い相互作用が生じ、後述する有機重合体の改質効果を発現するという点から好ましい。

〔0017〕また、式(i)で表される構造部分においては、上記した複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対してその2位の位置において、式: $-D-CO-$ で表される基〔Dは $-NQ_1^1$ 、 $-C(Q^2)$ 、 $(Q^3)^*$ 〕



〔上記の式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、mおよびnはそれぞれ独立して0～6の整数を表し、Dは前記定義のとおりである〕で表される構造部分を挙げることができ、特に上記の式(ii)において、m=1、n=0であって且つR⁵およびR⁶が共に水素原子である場合、すなわち式(i)においてBがメチレン基であるのが、金属と複素環中の孤立電子対を有する窒素原子および式：-D-CO-で表される基の両者とが安定な構造を形成することができるため、強い相互作用を生じ、後述する有機重合体の改質効果を発現するという点からより好ましい。

【0020】また、上記の式(i)および式(ii)において、Dは $-NQ^1-$ 、 $-C(Q^2)(Q^3)-$ および $-O-$ （ここで Q^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 Q^2 および Q^3 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す）から選ばれる2価の基である。ここで、 Q^1 、 Q^2 および Q^3 がそれぞれ表すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。また、 Q^2 および Q^3 がそれぞれ表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示される。そのうちでも、Dが $-NH-$ であるのが、金属化合物(b)の添加により後述の改質効果がより強く発現する有機重合体(a)が得られる点から好ましい。

【0021】また、前述の式(iii)において、基Eは式(i)で表される構造部分と有機重合体(a)のベース部分とを連結する2価の基であり、前述のように例え

* または -O- を表し、ここで Q¹ は水素原子またはアルキル基を表し、Q² および Q³ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す] が、複素環 A の 2 位の位置に直接結合しているか [式 (i) において基 B が結合 (直接結合) である場合]、またはアルキレン基を介して結合している [式 (i) において基 B がアルキレン基である場合] ことが必要である。それらのうちでも、式 (i) で表される構造部分において、式: -D-CO- で表される基がアルキレン基を介して結合している、すなわち式 (i) において基 B がアルキレン基である場合が好ましい。

【0018】したがって、本発明における好ましい式 (ii) で表される構造部品としては、下記の式 (ii) ～

(1) ~~Case~~
[0018]

〔代序〕

$$\text{---D---C=O---} \quad (11)$$

【0022】そのような2価の炭化水素基としては、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_9-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{11}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{12}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{13}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{14}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{15}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{C}\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}\text{H}_2-$ 、 $-\text{CHC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2$

40 $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}\text{H}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$

50

11

12

【0025】また、上記した2価の炭化水素基としては、上記で例示した以外にも、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CH}_2)_2-$ などを挙げることができる。

20 〔0026〕有機重合体(a)は、上記の式(i)で表される構造部分を有する有機基〔以下これを「構造部分(i)を有する有機基」という〕を持つ有機重合体であれば、いざれでもよく、その種類や構造などは特に制限されない。有機重合体(a)のベース部分〔構造部分(i)を有する有機基が結合されている有機重合体本体〕の構造は、例えば、直鎖状構造、分岐した鎖状構造または三次元網状構造などのいざれであってもよく、またその性状は液状であってもまたは固体状であってもよく、熱可塑性であってもまたは熱硬化性であってもよい。更に、有機重合体(a)のベース部分をなす有機重合体本体は、不飽和モノマー(ビニルモノマーやジエン系モノマーなど)の重合により得られる重合体であっても、縮合重合によって得られる重合体であっても、開環重合によって得られる重合体であっても、またはその他の反応によって得られる重合体であってもよい。

【0027】限定されるものではないが、有機重合体
(a) のベース部分を構成する有機重合体本体の種類と
しては、例えば、ポリジメチルシロキサン等のポリジア
ルキルシロキサンやポリジフェニルシロキサンなどのポ
リオルガノシロキサン類；天然ゴム、ポリブタジエン、
40 ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン／ブタジ
エンゴム、アクリロニトリル／ブタジエンゴムなどのジ
エン系重合体；ポリエチレン、ポリブロピレン、ポリイ
ソブチレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体およびその
完全または部分ケン化物、エチレン／ブロピレン共重合
体などのポリオレフィン類；(メタ) アクリル酸および
／または(メタ) アクリル酸エステルなどのアクリル系
重合体；ポリビニルアルコール系重合体；部分ケン化ポ
リ酢酸ビニル；塩化ビニル系重合体；ポリスチレン；A
B S；ポリエーテル類；ポリエチレンテレフタレート、
50 ポリブチレンテレフタレートおよびその他のポリエステ

ル類；ポリアミド類；熱可塑性ポリウレタン；ABSなどの通常液状または熱可塑性の固体状を呈する有機重合体；熱硬化性ポリウレタン；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；アミノ樹脂；不飽和ポリエスチル樹脂などの硬化して三次元網状構造を形成する有機重合体などを挙げることができる。

【0028】また、有機重合体(a)において、ベース部分を構成する有機重合体本体への構造部分(i)を有する有機基の結合箇所も特に制限されない。例えば、ベース部分を構成する有機重合体本体が直鎖状または分岐した鎖状をなす有機重合体である場合は、構造部分(i)を有する有機基は該有機重合体に対して側鎖基として、末端基として、または側鎖基および末端基の両方として結合していればよい。また、ベース部分を構成する有機重合体本体が三次元網状構造をなす場合はその適当な箇所に構造部分(i)を有する有機基が結合していればよい。

【0029】上記したうちでも、有機重合体(a)のベース部分を構成する有機重合体本体が直鎖状または分岐した鎖状の構造を有する有機重合体であって、そのような有機重合体本体に対して構造部分(i)を有する有機基が側鎖基および／または末端基として結合して、有機重合体(a)が形成されているのが望ましい。そして、有機重合体(a)が、例えば、直鎖状または分岐した鎖状の有機重合体本体に対して側鎖基および／または末端基として構造部分(i)を有する有機基を導入した常温で液状を重合体である場合は、そのような有機重合体(a)に金属化合物(b)の少なくとも1種を加えると、有機重合体(a)と金属化合物(b)中の金属イオンとの間に強い相互作用が生じて、強い凝集効果が発現して、有機重合体(a)の融点または軟化点が大幅に上昇し、通常の使用温度で固体状態をなしそのままで十分に使用可能な、力学的特性に優れる金属含有有機重合体材料を得ることができる。しかも、それにより得られた金属含有有機重合体材料は、一般の熱可塑性樹脂と同様に、溶融成形や熱軟化加工などが可能であって、種々の成形品へと簡単に且つ円滑に成形することができる。成形用材料として極めて有効であり、しかも用に供した後は加熱溶融して再生利用することもできる。

【0030】限定されるものではないが、上記について具体的に説明すると、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエーテルなどのエラストマー形成用の鎖状構造を有する有機重合体は、架橋または加硫前には、ガラス転移温度が約-50°C～120°Cの範囲に存在し、融点または軟化点が約-50°C～20°Cの範囲に存在し、室温では通常液体であるが、これらの液状有機重合体に構造部分(i)を有する有機基を側鎖基および／または末端基として導入して有機重合体(a)を製造し、そのようにして得られた有機重合体(a)に金属化合物(b)を添加すると固化

し、融点または軟化点が約50°C～300°Cにまで上昇したエラストマー（固体状の金属含有有機重合体材料）となり、それらのエラストマー（金属含有有機重合体材料）は溶融成形が可能であるため、通常の熱可塑性樹脂と同様にして各種の溶融成形によって種々の成形品にすることができ、しかも使用が済んだ後は加熱溶融して再生利用することもできる。

【0031】しかしながら、上記した場合に限らず、ベース部分を構成する有機重合体本体が直鎖状、分岐した鎖状、三次元網状などのいずれの場合であっても、有機重合体本体に対して構造部分(i)を有する有機基を導入して有機重合体(a)を形成し、その有機重合体

(a)に金属化合物(b)を加えることによって、有機重合体(a)と金属化合物(b)の金属イオンとの間に強い相互作用が生じて、例えば架橋構造などを有機重合体中に形成させた場合と同様に、力学的特性や化学的性質などが改良されて、例えば弾性率、引張強さ、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、接着性の向上などを達成することができる。また、有機重合体の末端部分に構造部分(i)を有する有機基を導入した場合には、結晶性を有する有機重合体ではその結晶化の度合いを増加するなどの高分子鎖の運動性に起因する物性の制御や調節を行うことができ、特に構造部分(i)を有する有機基の導入量を加減することによってそのような制御や調節を精密に行うことができる。

【0032】有機重合体(a)における構造部分(i)を有する有機基の含有割合（導入割合）は、有機重合体(a)の種類、構造、製造法、使用目的、用途などに応じて調節することができる。限定されるものではないが、有機重合体(a)のベース部分を構成する有機重合体本体が、例えば、ビニル系モノマー、ジエン系モノマー、その他の重合性不飽和モノマーからなる重合体；開環式モノマーからなる開環重合体（ラクトンより得られるポリエステル、ラクタムより得られるポリアミド、環状エーテルより得られるポリエーテル）；縮合性モノマーからなる重合体（ジオルガノシランの縮合によるポリジオルガノシロキサン、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールとの反応により得られるポリエステル、ジカルボン酸またはその誘導体とジアミンとの反応により得られるポリアミド、炭酸またはその誘導体とジオールとの反応により得られるポリカーボネットなど）の鎖状重合体である場合は、有機重合体におけるモノマー単位（繰り返し単位）1モルに対して、構造部分(i)を有する有機基を0.0001～1.0モル、好ましくは0.01～0.3モルの割合で結合させればよく、場合によっては有機重合体の一方または両方の端部のみに構造部分(i)を有する有機基を結合させておいてもよい。

【0033】限定されるものではないが、例えば、有機重合体(a)が、ポリメタクリル酸メチルのモノマー単

位(繰り返し単位)に対して構造部分(i)を有する有機基を導入したものである場合に、この有機重合体に対して金属化合物(b)を配合すると、高い弾性率を有し、しかも耐熱性の向上した生成物〔金属含有有機重合体材料〕が得られる。そして、そこでは、構造部分(i)を有する有機基を導入したポリメタクリル酸メチルと金属化合物(b)の金属イオンとの相互作用によって、極めて強く且つ密な架橋構造が形成されていることが推測される。また、例えばポリエチレンテレフタレートの両末端に構造部分(i)を有する有機基を導入して有機重合体(a)を製造し、この有機重合体(a)に金属化合物(b)を加えると、その結晶化速度が大きくなる。

【0034】有機重合体(a)における構造部分(i)を有する有機基の導入方法、有機重合体(a)の製造方法などは特に制限されずいずれでもよいが、有機重合体(a)は、一般に下記の(1)または(2)の方法で製造することができる。

(1) 予め製造されている有機重合体を変性して構造部分(i)を有する有機基を導入する方法。

(2) 構造部分(i)を有する有機基を持っている付加重合性モノマー、開環重合性モノマーまたは縮合重合性モノマーを単独で重合させるか、または他の共重合性(反応性)化合物と共に重合させる方法。

【0035】変性によって有機重合体中に構造部分(i)を有する有機基を導入して有機重合体(a)を製造する上記の(1)の方法による場合は、有機重合体に官能基を予め持たせておき、その官能基を、該官能基と反応して有機重合体に構造部分(i)を有する有機基を導入し得る化合物と反応させて、有機重合体(a)を製造する方法が通常用いられる。

【0036】限定されるものではないが、上記(1)について、以下の方法をより具体的な例として挙げることができる。

(1) - 1: 下記の式(iv)で表されるカルボキシル基と窒素含有複素環を有する化合物、式(v)で表される窒素含有複素環を有するカルボン酸ハライド、式(vi)で表される窒素含有複素環を有するカルボン酸無水物および式(vii)で表される窒素含有複素環とイソシアネート基を有する化合物の少なくとも一種;

【0037】

【化9】 $A-B-D-COOH$ (iv)

$A-B-D-COX$ (v)

$(A-B-D-CO)_{2}O$ (vi)

$A-B-NCO$ (vii)

【ただし上記の式(iv)～(vii)において、A、BおよびDは前記定義のとおりであり、Xはハロゲン原子を表す】を、水酸基を有する有機重合体と反応させる方法。

【0038】 (1) - 2: 上記の式(iv)で表される

カルボキシル基と窒素含有複素環を有する化合物、式(v)で表される窒素含有複素環を有するカルボン酸ハライド、式(vi)で表される窒素含有複素環を有するカルボン酸無水物および式(vii)で表される窒素含有複素環とイソシアネート基を有する化合物の少なくとも一種を、アミノ基を有する有機重合体と反応させる方法。

【0039】 (1) - 3: 下記の式(viii)で表される水酸基と窒素含有複素環を有する化合物、および下記の式(ix)で表されるアミノ基と窒素含有複素環を有する化合物の少なくとも一種;

【0040】

【化10】 $A-B-OH$ (viii)

$A-B-NH_2$ (ix)

【ただし上記の式(viii)および(ix)において、AおよびBは前記定義のとおりである】を、カルボキシル基($-COOH$)、カルボン酸ハライド基($-COX$)、無水カルボン酸基($-CO-O-CO-$)およびイソシアネート基のうちの少なくとも1種の官能基を有する有機重合体と反応させる方法。

【0041】 (1) - 4: 下記の式(x)で表される窒素含有複素環を有する化合物;

【0042】

【化11】 $A-B-D-CO-E-Y$ (x)

【上記の式(x)において、A、B、DおよびEは前記定義のとおりであり、Yは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸ハライド基、イソシアネート基、エポキシ基、炭素間不飽和結合を有する基、ハロゲン化アルキル基などの官能基を表す】を、上記の化合物の官能基Yを有機重合体の有する官能基(イソシアネート基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸ハライド基、水酸基、アミノ基、エポキシ基など)と反応させて上記の基を有機重合体に導入するか、またはYが炭素間不飽和結合を有する基である場合は有機重合体に付加反応させる方法。

【0043】 上記した(1)の方法【具体例としては(1) - 1～(1) - 4の方法など】を行うに当たっては、構造部分(i)を有する有機基を導入する前の有機重合体として種々のものが使用できその種類などは制限されず、有機重合体(a)におけるベース部分をなす有機重合体本体に関する上記の説明箇所で既に説明したように、例えば、直鎖状構造、分岐状構造または三次元網状構造などのいずれの有機重合体であってもよい。限定されるものではないが、具体的には、例えばポリビニルアルコール、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、末端に水酸基またはカルボキシル基を有するポリエステル、末端に水酸基またはアミノ基を有するポリアミド、水酸基、アミノ基およびまたはイソシアネート基を有するポリウレタン、水酸基、カルボキシル基およびまたはアミノ基、エポキシ基などの官能基を有する変性ポリオレフィ

40

ン、変性ポリジエン、ポリシロキサンなどを挙げることができる。

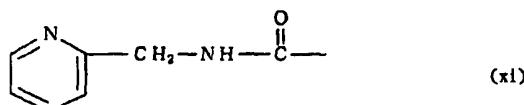
【0044】また、何ら限定されるものではないが、上記した(1)の方法【具体例としては(1)-1～(1)-4の方法など】で使用する、窒素含有複素環および官能基を有する上記の式(iv)～(x)のいずれかに相当する化合物の具体例としては、2-アミノピリジン、2-アミノメチルピリジン、2-アミノエチルピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシメチルピリジン、2-ヒドロシキエチルピリジン、2-イソシアノ酸ピリジン、2-イソシアノ酸メチルピリジン、2-*

*-イソシアノ酸エチルピリジン、2-(2-ピリジニル)酢酸、3-(2-ピリジニル)プロピオン酸、4-(2-ピリジニル)酪酸、2-プロピオン酸-2-メチル-2-ピリジニルメチルエステルなどのピリジン系化合物を挙げることができる。

【0045】限定されるものではないが、上記した(1)の方法によって製造される、構造部分(i)を有する有機基を持つ有機重合体(a)の具体例としては、下記の式(xi)；

【0046】

【化12】



で表される基が側鎖基として結合している変性ポリジメチルシロキサン、上記の式(xi)で表される基が側鎖基として主鎖の炭素原子に結合している変性ポリイソブレンなどを挙げることができる。

【0047】また、限定されるものではないが、上記し※

【上記の式(xii)において、A、BおよびDは前記定義のとおりであり、Zは結合(-)または-NQ⁴-、-O-、W¹-、-NQ⁵W²-、-O-W³-などの2価の基を表し、ここで、Q⁴、Q³、W¹、W²およびW³は前記定義のとおりであり、R⁹、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ独立して水素原子または他の1価の基を表す】で表される不飽和モノマーを単独で重合するか、または他の不飽和モノマーと共に重合する方法。

【0049】(2)-2:下記の式(xiii)；

【0050】

【化14】

A-B-D-CO-Z- (xiii)

【上記の式(xiii)において、A、B、DおよびZは前記定義のとおりである】で表される基を有し、且つ水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、その他の官能基を複数有する化合物を単独で、または他の多官能性化合物と反応させて有機重合体(a)を製造する方法。

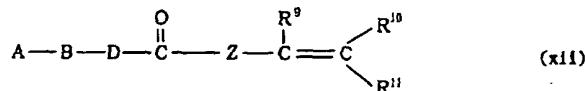
【0051】何ら限定されるものではないが、上記(2)-1のより具体的な例としては、式；A-B-D-CO-で表される基を有する、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、その他のビニルモノマー、オレフィンモノマー、ジエン系モノマーなどを単独重合させるかまたは他の不飽和モノマーと共に重合させる方法を挙げることができる。また、上記(2)-2の

※た(2)の方法の具体例としては、下記の方法を挙げることができる。

(2)-1:下記の式(xii)；

【0048】

【化13】



より具体的な方法としては、ジイソシアネート化合物またはイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、上記の式(xiii)で表される基を分子中に有するジアミン、ジオール、ジカルボン酸化合物を反応させてポリウレタンを製造する方法、ジカルボン酸化合物(ジオール化合物)と上記の式(xiii)で表される基を分子中に有するジオール(ジカルボン酸化合物)を反応させてポリエスチルを製造する方法、ジカルボン酸化合物(ジアミン化合物)と上記の式(xiii)で表される基を分子中に有するジアミン(ジカルボン酸化合物)を反応させてポリアミドを製造する方法などを挙げることができる。

【0052】そして本発明では、上記した有機重合体(a)に対して、1970年IUPAC命名法に基づく、周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A

族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属化合物のうちの少なくとも1種の金属化合物、すなわち金属化合物(b)のうちの少なくとも1種を含有させて、金属含有有機重合体材料を形成する。その場合の金属化合物(b)における金属としては、Zn(II)、Mn(I)

I)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(I)I)、Pb(II)およびFe(III)から選ばれる、複素環の孤立電子対を有する窒素原子などと配位結合を形成し得る金属であるのが好ましい。また、金属化合物(b)は、ギ酸塩、酢酸塩、(メタ)アクリル酸塩など

のカルボン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、アセチルアセトナト錯体などの形態であるのが好ましい。特に、金属化合物（b）としてZn（II）の化合物を用いた場合には、着色のない、良好な改質特性を有する金属含有有機重合体材料が得られる。

【0053】金属含有有機重合体材料における金属化合物（b）の含有量はいずれでもよく特に制限されず、金属化合物（b）の含有量の多少に拘わらず有機重合体（a）と金属化合物（b）との相互作用によって有機重合体の改質を達成することができ、使用する有機重合体（a）および金属化合物（b）の種類などに応じて、金属化合物（b）のより適した含有量を選ぶのが好ましい。例えば、構造部分（i）を有する有機基における基Aがピリジン環である有機重合体（a）にZn（II）化合物を含有させる場合は、有機重合体（a）中におけるピリジン環1モルに対してZn（II）化合物を約0.1～2モルの割合で含有させると、その相互作用が良好になり、特にZn（II）化合物を1モル（等モル）の割合で含有させた場合に最大の効果が達成されて、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、力学的特性などに優れ、しかも溶融成形性や加熱軟化加工性にも優れ、また場合により溶融して再生利用が可能な金属含有有機重合体材料が得られる。また、例えば、構造部分（i）を有する有機基における基Aがピリジン環である有機重合体（a）に対して、Mn（II）、Fe（II）、Co（II）、Ni（II）およびCu（II）の化合物の少なくとも1種を含有させる場合は、有機重合体（a）中におけるピリジン環1モル当たりそれらの金属の化合物を約0.05～2モルの割合（複数の金属化合物を含有させる場合はその合計量）で含有させると、有機重合体（a）と金属化合物（b）の相互作用が良好になり、特に上記した金属化合物を0.5モル（等モル）の割合で含有させた場合に最大の効果が達成されて、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、力学的特性などに優れ、しかも溶融成形性にも優れ、また場合により再生利用性などにも優れた金属含有有機重合体材料が得られる。

【0054】有機重合体（a）への金属化合物（b）の配合方法は特に制限されず任意の方法を採用することができ、例えば有機重合体（a）の溶融成形時に金属化合物（b）を添加する方法、有機重合体（a）と金属化合物（b）を直接そのまま混合して金属含有有機重合体材料を製造し、それを溶融成形などに用いる方法、有機重合体（a）と金属化合物（b）を溶媒中で混合してから溶媒を除去して金属含有有機重合体材料を回収する方法などを挙げることができる。

【0055】上記で得られた本発明の金属含有有機重合体材料では、前記したように、有機重合体（a）に金属化合物（b）を配合した時点で、有機重合体（a）と金属化合物（b）との間に強い相互作用が生じて、軟化点

や融点の上昇、耐熱性、力学的特性、耐薬品性の向上などの改質効果が得られるが、これは有機重合体（a）に導入された構造部分（i）を有する有機基における複素環中の窒素原子の孤立電子対およびカルボニル基（-C=O-）の酸素に存在する孤立電子対などと金属化合物（b）中における金属イオンとの間に配位結合、場合によりイオン結合が形成されることによって有機重合体（a）に微細な結晶構造化を伴う強い凝集構造が形成されることによるものと考えられる。

【0056】そして、上記したことは、後記の実施例などに具体的な数値で示しているように、有機重合体（a）に金属化合物（b）を配合した金属含有有機重合体材料では、金属化合物（b）を含有しない有機重合体（a）に比べて、構造部分（i）を有する有機基中の窒素含有複素環（ピリジン環）に由来する骨格振動および面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数が高波数側にシフトすると共に、構造部分（i）を有する有機基におけるカルボニル基（-C=O-）の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数が低波数側にシフトしていることによって裏付けられる。しかしながら、本発明の金属含有有機重合体材料は、金属化合物（b）中の金属イオンが有機重合体（a）の構造部分（i）を有する有機基と配位結合をなしているものに必ずしも限定されず、上記した有機重合体（a）と金属化合物（b）を含有する金属含有有機重合体材料は、その内部での結合形態に拘わらず、いずれも本発明の範囲に包含される。

【0057】一方、従来のエチレン系イオノマーや、前記したJ. Appl. Polym. Sci., 1994, 51, 365-374に記載されているピリジン環を側鎖に有するセグメント化ポリウレタンの場合は、金属塩を加えても本発明の金属含有有機重合体材料におけるような強い凝集作用による改質効果は奏されず、かかる点で本発明の金属含有有機重合体材料と大きく異なっている。

【0058】そして、本発明の金属含有有機重合体材料では、上記した種々の改質効果が奏される一方で、有機重合体（a）のベース部分を構成する有機重合体本体が本来有している透明性などは損なわれておらず、また金属含有有機重合体材料がゴム状重合体である場合はゴム領域での温度に対する弾性率の変化が殆どない。更に、本発明の金属含有有機重合体材料は、有機重合体（a）中における構造部分（i）を有する有機基の存在によって、帯電防止性、脱酸性、金属吸着性などの特性を備え、さらに染色性（着色性）などの特性にも優れている。

【0059】本発明の金属含有有機重合体材料は、その物性を実質的に損なわない範囲内で、他の有機重合体、酸化防止剤、安定剤、滑剤、粘着剤、増粘剤、着色剤などの添加剤の1種または2種以上を必要に応じて含有することができる。

【0060】上記により得られた本発明の金属含有有機重合体材料、特に直鎖状または分岐した鎖状の有機重合体(a)に金属化合物(b)を含有させて得られた本発明の金属含有有機重合体材料は、通常、常温では固体状を呈していて、加熱すると軟化または溶融するので、通常の熱可塑性樹脂と同様に、溶融成形および熱加工が可能であり、例えば押出成形、射出成形、プレス成形、流延成形、注型成形、ブロー成形、中空成形、カレンダー成形などの従来公知の種々の成形法を採用して、フィルム、シート、管状物、型物、中空品、その他の多種多様の成形品を製造することができる。

【0061】

【実施例】以下に実施例および比較例により本発明について具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されるものではない。なお、以下の例において、部は重量部を表す。また、以下の実施例および比較例において、それぞれの有機重合体材料におけるピリジン環含有側鎖またはピラジン環含有側鎖基中のピリジン環またはピラジン環に由来する骨格振動および面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数の測定、および該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動および基: -C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数の測定、有機重合体材料の融点(T_m)とガラス転移点(T_g)、分解開始温度(T_d)、弾性率(E')、溶融粘度(MV)および透明性は、以下のようにして測定または評価した。

【0062】ピリジン環又はピラジン環含有側鎖基中の各基(結合)の振動に基づく赤外線の吸収波数: フーリエ変換赤外線分光光度計(日本電子株式会社製「JIR-5500」)を用いて、KBr法により窒素雰囲気下、室温で、有機重合体材料における側鎖基中のピリジン環またはピラジン環に由来する骨格振動、ピリジン環またはピラジン環の面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基の伸縮振動、基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数の測定を行った。

【0063】融点((T_m)およびガラス転移点(T_g): 示差走査熱量計[パーキン・エルマー(PERKIN-ELMER)社製「DSC7」)を使用して、有機重合体材料を-150°Cの温度から300°Cの温度まで昇温速度10°C/分で加熱して、融点(T_m)およびガラス転移点(T_g)を測定した。

【0064】分解開始温度(T_d): 差動型示差熱天秤(理学電機株式会社製「TAS-200」)を使用して、有機重合体材料を、窒素気流下、30°Cから500°Cまで10°C/分で加熱して分解開始温度(T_d)を測定した。分解開始温度は、重量減少が始まる温度とした。

【0065】弾性率(E'): 有機重合体材料をプレス成形してフィルム(厚さ約500μm)を製造し、この

フィルムの温度を-150°Cから150°Cまで昇温速度3°C/分で上げながら、引張動的粘弹性測定装置(レオロジ社製「DVE-V4」)を使用して、周波数11Hzで、その弾性率(E')を測定した。

【0066】溶融粘度(MV): 有機重合体材料をプレス成形してフィルム(厚さ約2mm)を製造し、このフィルムの溶融粘度(MV)を、円錐円板粘度計(シオメトリックス社製「RMS-800」)を使用して、温度180°C、剪断速度0.1~10/sの条件下に測定した。

【0067】透明性: 有機重合体材料を肉眼で観察して、透明なものを○、濁っているものを×とした。

【0068】実施例1

(1) カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン[数平均分子量40000; ポリジメチルシロキサンにカルボキシル基が側鎖基としてジメチルシロキシ単位1モル当たり0.044モル結合]40部に塩化チオニル14部を加えて、0°Cで120分間反応させてカルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン中のカルボキシル基をカルボニルクロライド基に変えた後、未反応の塩化チオニルや副生物を減圧留去して除いて、カルボニルクロライド基含有変性ポリジメチルシロキサン40部を得た。

【0069】(2) 上記の(1)で得たカルボニルクロライド基含有変性ポリジメチルシロキサン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに2-アミノメチルピリジン15部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、残渣に水1000部を加え、これに酢酸エチル1000部を加えて生成物を酢酸エチル中に抽出した後、酢酸エチルを留去して、上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリジメチルシロキサン[ジメチルシロキシ単位1モルに対する上記の式(xi)で表される基の結合割合=0.044モル]40部を得た。

【0070】(3) 上記(2)で得た式(xi)で表される基を側鎖基として有する変性ポリジメチルシロキサン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(1:1容量比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.74部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンの固体状生成物を得た。

【0071】(4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T_m)とガラス転移点(T_g)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ

ろ下記の表1に示すとおりであった。

【0072】(5) また、上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンを温度180°Cで50~100kg重/cm²の圧力下にプレス成形したところ、厚さ約500μmの透明なフィルムを得ることができた。このフィルムの弾性率(E')を上記した方法で測定したところ、ガラス転移点(T_g)より低い温度では2.1×10¹⁰ダイン/cm²であり、ガラス転移点(T_g)より高い温度では1.2×10⁸ダイン/cm²であった。また、このフィルムの溶融粘度(MV)は1.2×10²ポイズであった。

【0073】《実施例 2》

(1) 実施例1の(3)において塩化亜鉛0.74部を加える代わりに塩化マンガン0.34部を加えた以外は実施例1と全く同様に行って、固体状の金属(マンガン)含有変性ポリジメチルシロキサンを得た。

(2) 上記(1)で得られた固体状の金属(マンガン)含有変性ポリジメチルシロキサンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-C=O-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T_m)とガラス転移点(T_g)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表1に示すとおりであった。

(3) また、上記の(2)で得られた固体状の金属(マンガン)含有変性ポリジメチルシロキサンを温度130°Cで50~100kg重/cm²の圧力下にプレス成形したところ、厚さ約500μmの透明なフィルムを得ることができた。

【0074】《実施例 3》

(1) 実施例1の(3)において塩化亜鉛0.74部を加える代わりに塩化コバルト0.36部を加えた以外は実施例1と全く同様に行って、固体状の金属(コバルト)含有変性ポリジメチルシロキサンを得た。

(2) 上記(1)で得られた固体状の金属(コバルト)含有変性ポリジメチルシロキサンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-C=O-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T_m)とガラス転移点(T_g)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表1に示すとおりであった。

(3) また、上記の(2)で得られた固体状の金属(コバルト)含有変性ポリジメチルシロキサンを温度150°Cで50~100kg重/cm²の圧力下にプレス成形したところ、厚さ約500μmの透明なフィルムを得ることができた。

【0075】《比較例 1》実施例1の(1)で出発原料として用いた、カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン〔数平均分子量40000; ポリジメチルシロキサンにカルボキシル基が側鎖基としてジメチルシリシ単位1モル当たり0.044モル結合〕の融点(T_m)とガラス転移点(T_g)および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0076】《比較例 2》実施例1の(1)で出発原料として用いた、カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン〔数平均分子量40000; ポリジメチルシロキサンにカルボキシル基が側鎖基としてジメチルシリシ単位1モル当たり0.044モル結合〕10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(1:1容量比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.74部を加えたが変性ポリジメチルシロキサンの固化が生じず、液状のままであった。溶媒を留去して、液状の金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンを回収し、その融点(T_m)とガラス転移点(T_g)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0077】《実施例 4》

(1) 両末端カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン〔数平均分子量4840; ポリジメチルシロキサンの両末端にカルボキシル基が結合〕40部に塩化チオニル10部を加えて、0°Cで120分間反応させて両末端カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン中のカルボキシル基をカルボニルクロライド基に変えた後、未反応の塩化チオニルや副生物を減圧留去して除いて、両末端カルボニルクロライド基含有変性ポリジメチルシロキサン40部を得た。

(2) 上記の(1)で得た両末端カルボニルクロライド基含有変性ポリジメチルシロキサン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに2-アミノメチルピリジン11部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、残渣に水1000部を加え、これに酢酸エチル1000部を加えて生成物を酢酸エチル中に抽出した後、酢酸エチルを留去して、上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基が両末端に結合している液状のポリジメチルシロキサン〔ジメチルシリシ単位1モルに対する上記の式(xi)で表される基の結合割合=0.031モル〕40部を得た。

【0078】(3) 上記(2)で得た式(xi)で表される基を両末端に有する変性ポリジメチルシロキサン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(1:1容量比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.60部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンの固体状生成物を得た。

50 (4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)

含有変性ポリジメチルシロキサンにおける両末端のピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該両末端基中のカルボニル基

(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該両末端基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表1に示すとおりであった。

【0079】《比較例 3》

(1) 実施例1の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状の変性ポリジメチルシロキサン【ジメチルシロキシ1モルに対する上記の式(xi)で表される基の結合割合=0.044モル】40部を得た。

(2) 上記(1)で得た液状の変性ポリジメチルシロキサンに金属化合物を加えずに、そのままそのピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、* 20

中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波

*数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0080】《比較例 4》

(1) 実施例4の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基を有する液状の変性ポリジメチルシロキサン【ジメチルシロキシ1モルに対する上記の式(xi)で表される基の結合割合=0.031モル】40部を得た。

(2) 上記(1)で得た液状の変性ポリジメチルシロキサンに金属化合物を加えずに、そのままその両末端のピリジン環含有基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該両末端基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該両末端基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0081】

【表1】

| | 実施例 | | | |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ○有機重合体(a): | | | | |
| ■素含有複素環含有基の結合形態 ¹⁾ | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 両末端型 |
| ■素含有複素環含有基の導入割合(モル) ²⁾ | 0.044 | 0.044 | 0.044 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | | | |
| 金属化合物(b)の種類 | ZnCl ₂ | MnCl ₂ | CoCl ₂ | ZnCl ₂ |
| 金属化合物(b)の含有量(モル) ³⁾ | 0.044 | 0.022 | 0.022 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | | | |
| ■素含有複素環含有基における振動波数 | | | | |
| C=Oの伸縮振動(cm ⁻¹) | 1612 1806 | 1616 1806 | 1601 | 1612 |
| C-Nの伸縮振動(cm ⁻¹) | 1570 | 1558 | 1558 | 1556 |
| ■素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | 1487 | 1485 | 1485 | 1487 |
| 融点(Tm)(℃) | 139 | 80 | 110 | 198 |
| ガラス転移点(Tg)(℃) | -127 | -126 | -126 | -126 |
| 色調 | 薄黄 | 薄黄 | 薄青 | 薄黄 |
| 透明性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

1) ピリジン環含有基の主鎖への結合形態

2) ジメチリシロキサン1モル当たりの■素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

3) ジメチリシロキサン1モル当たりの金属化合物(b)の配合割合

| | 比較例 | | | |
|-----------------------------------|-------|-------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ○有機重合体 (a) : | | | | |
| 塗素含有複素環含有基の結合形態 ¹⁾ | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 両末端型 |
| 塗素含有複素環含有基の導入割合(モル) ²⁾ | 0.044 | 0.044 | 0.044 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | | | |
| 金属化合物 (b) の種類 | 0 | ZnCl ₂ | 0 | 0 |
| 金属化合物 (b) の含有量(モル) ³⁾ | 0 | 0.044 | 0 | 0 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | | | |
| 塗素含有複素環含有基における振動波数 | | | | |
| C = O の伸縮振動(cm ⁻¹) | - | - | 1653 | 1655 |
| C - N の伸縮振動(cm ⁻¹) | - | - | 1541 | 1541 |
| 塗素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | - | - | 1476 | 1475 |
| 融点 (T _m) (°C) | -50 | -50 | -50 | -50 |
| ガラス転移点 (T _g) (°C) | -125 | -125 | -126 | -126 |
| 色 調 | 無色 | 白濁 | 褐色 | 褐色 |
| 透明性 | ○ | × | ○ | ○ |

1) ピリジン環含有基の主鎖への結合形態

2) ジメチリシロキサン 1 モル当たりの塗素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

3) ジメチリシロキサン 1 モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

【0083】上記の表1および表2の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基または両末端基として有する変性ポリジメチルシロキサンに対して金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛、塩化マンガンまたは塩化コバルトを配合した、実施例1～4の金属含有変性ポリジメチルシロキサンは、金属化合物 (b) を含有しない比較例3または比較例4の変性ポリジメチルシロキサン「上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基または両末端基として有する変性ポリジメチルシロキサン」に比べて、いずれも、式 (xi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基または両末端基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数が高波数側にシフトすると共に、式 (xi) で表されるピリジン環含有側鎖基または両末端基中のカルボニル基 (-C=O-) の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数が低波数側にシフトしており、ピリジン環含有基を側鎖基または両末端基として有する変性ポリジメチルシロキサンと金属化合物 (b)との間に、変性の様式や金属塩の種類にかかわらず、強い相互作用が生じていることがわかる。

【0084】更に、上記の表1および表2の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基または両末端基として有する変性ポリジメチルシロキサンに金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛、塩化マンガンまたは塩化コバルトを加えた、実施例1～4の金属含有変性ポ

リジメチルシロキサンは、その融点 (T_m) が、液状をなす比較例1～4の変性ポリジメチルシロキサンに比べて大幅に高くなって固体状を呈し、そのまま溶融成形が可能な成形用材料として用い得ること、そして透明性の点でも良好であることがわかる。

【0085】《実施例 5》

(1) カルボキシル基を有する液状の変性ポリイソブレン [(株) クラレ製「LIR 410」; 数平均分子量 25000; マレイン酸メチルハーフエステル変性ポリイソブレン、すなわち主鎖の一部にモノマー単位(イソブレン単位) 1モル当たりカルボキシル基が0.031モル結合した変性ポリイソブレン] 40部に塩化チオニル13部を加えて、0°Cで120分間反応させてカルボキシル基含有変性ポリイソブレン中のカルボキシル基がカルボニルクロライト基に代えた後、未反応の塩化チオニルや副生物を減圧留去して除いて、カルボニルクロライト基含有変性ポリイソブレン40部を得た。

【0086】(2) 上記の(1)で得たカルボニルクロライト基含有変性ポリイソブレン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに2-アミノメチルピリジン10部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、生成物をメタノール中に加えると、液状の生成物が下層としてメタノールから層分離してきたので、下層を回収して上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソブレン [モノマー単位(イソブ

レン単位) 1 モルに対する上記の式 (xi) で表される基の結合割合 = 0. 031 モル] 40 部を得た。

【0087】(3) 上記 (2) で得た上記の式 (xi) で表される基を側鎖基として有する変性ポリイソブレン 10 部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒

(1:1 容量比) 100 部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛 0.58 部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンの固体状生成物を得た。

【0088】(4) 上記の (3) で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基

(-CO-) の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表3に示すとおりであった。

【0089】(5) また、上記の (3) で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンを温度 150°C で 50~100 kg/cm² の圧力下にプレス成形したところ、厚さ約 500 μm の透明なフィルムを得ることができた。このフィルムの弾性率(E')を上記した方法で測定したところ、ガラス転移点(Tg)より低い温度では 2.2 × 10¹⁰ ダイン/cm² であり、ガラス転移点(Tg)より高い温度では 5.0 × 10¹⁰ ダイン/cm² であった。また、このフィルムの溶融粘度(MV)は 1.5 × 10² ポイズであった。

【0090】《比較例 5》

* (1) 実施例 5 の (1) および (2) と同じ工程を行って、上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状の変性ポリイソブレン [ポリイソブレン 1 モルに対する上記の式 (xi) で表される基の結合割合 = 0. 031 モル] 40 部を得た。

(2) 上記 (1) で得た液状の変性ポリイソブレンに金属化合物を加えずに、そのままそのピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基 (-CO

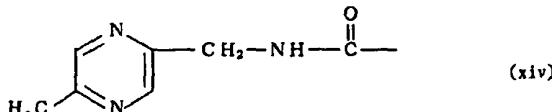
10-) の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表4に示すとおりであった。

【0091】《実施例 6》

(1) 実施例 5 の (1) と同じ工程を行って得たカルボニルクロライド基含有変性ポリイソブレン 40 部をテトラヒドロフラン 300 部に溶解し、これに 2-アミノメチル-5-メチルピラジン 1.1.4 部を加えて室温下で 20 時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、生成物をメタノール中に加えると、液状の生成物が下層としてメタノールから層分離してきたので、下層を回収して、下記の式 (xiv) で表されるピラジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソブレン [モノマー単位(イソブレン単位) 1 モルに対する式 (xiv) で表される基の結合割合 = 0. 031 モル] 40 部を得た。

【0092】

【化 15】



【0093】(2) 上記 (1) で得た上記の式 (xi) で表される基を側鎖基として有する変性ポリイソブレン 10 部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒 (2:1 容量比) 100 部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛 0.58 部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンの固体状生成物を得た。

(3) 上記の (2) で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンにおけるピラジン環含有側鎖基中のピラジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基 (-CO-) の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表3に示すとおりであった。

【0094】《比較例 6》

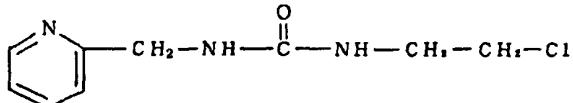
(1) 実施例 6 の (1) と同じ工程を行って、上記の式 (xiv) で表されるピラジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソブレン [モノマー単位(イソブレン単位) 1 モルに対する式 (xiv) で表される基の結合割合 = 0. 031 モル] 40 部を得た。

(2) 上記 (1) で得た液状の変性ポリイソブレンに金属化合物を加えずに、そのままそのピラジン環含有側鎖基中のピラジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基 (-CO-) の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表4に示すとおりであった。

【0095】《実施例 7》

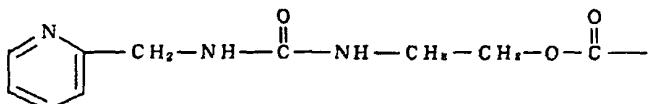
(1) 2-アミノメチルピリジン15部をジメチルホルムアミド150部に溶解し、これに氷冷下で2-クロロエチルリソシネート13部を溶解したジメチルホルムアミド溶液80部を加え、50°Cで2時間反応させた。次いで、この溶液を水中に加えると、沈殿が析出してき*

次いで、この溶液を水中に加えると、沈殿が析出してき*



(xv)

【0097】(2) 上記の実施例5の(1)で出発原料として用いた、カルボキシル基を有する変性ポリイソブレン〔(株)クラレ製「LIR410」〕40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに水酸化ナトリウム1.5部を溶解したメタノール溶液30部を加え、室温で1時間攪拌した。この溶液に、上記の(1)で得た上記の式(xv)で表される化合物20部を溶解したテトラヒドロフラン溶液100部を加え、室温下で40時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、生成物をメタノール中に加えると、液状の生成物20



(xvi)

〔0099〕(3) 上記(2)で得た上記の式(xv i)で表される基を側鎖基として有する変性ポリイソプレン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(2:1容積比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.60部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリイソプレンの固体状生成物を得た。

(4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸收波数、該側鎖基中のカルボニル基($-C=O-$)の伸縮振動に基づく赤外線の吸收波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸收波数、融点(T_m)とガラス転移点(T_g)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表3に示すとおりであった。

〔0100〕《比較例 7》

(1) 実施例7の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式(xvi)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソブレン〔モノマー単位(イソブレン単位)1モルに対する式(xvi)で表される基の結合割合=0.031モル〕40部を得た。

(2) 上記(1)で得た液状の変性ポリイソプレンに

*たので、これを濾過して回収し、下記の式 (xv) で表される化合物 25 部を得た。

[0096]

[化 1 6]

※物が下層としてメタノールから層分離してきたので、下層を回収し、さらにメタノール／水混合溶媒（2：1容積比）で洗浄して、下記の式（xvi）で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状ポリイソプレン〔モノマー単位（イソプレン単位）1モルに対する下記の式（xvi）で表される基の結合割合=0.031モル〕40部を得た。

[0098]

【化 1 7】

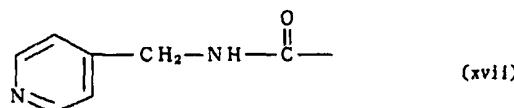
金属化合物を加えずに、そのままそのピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基（-CO-）の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点（T_m）とガラス転移点（T_g）、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表4に示すとおりであった。

[0101] 《比較例 8》

(1) 実施例5の(1)と同じ工程を行って得たカルボニルクロライド基含有変性ポリイソブレン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに4-アミノメチルピリジン10部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、生成物をメタノール中に加えると、液状の生成物が下層としてメタノールから層分離してきたので、下層を回収して、下記の式(xvii)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソブレン[モノマー単位(イソブレン単位)1モルに対する式(xvii)で表される基の結合割合=0.031モル]40部を得た。

[0102]

[化181]



【0103】(2) 上記(1)で得た上記の式(xvi)
i) で表される基を側鎖基として有する変性ポリイソブ
レン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒
(2:1容量比)100部に溶解した後、その溶液に塩
化亜鉛0.58部を加え溶媒を留去すると、直ちに固
化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンの固体
状生成物を得た。

(3) 上記の(2)で得られた固体状の金属(亜鉛)
含有変性ポリイソブレンにおけるピリジン環含有側鎖基*

*中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線
の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の
伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-
C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点
10 (T_m)とガラス転移点(T_g)、および透明性を上記
した方法により測定または評価したところ下記の表4に
示すとおりであった。

【0104】

【表3】

| | 実 施 例 | | |
|---|----------------------------|--|----------------------------|
| | 5 | 6 | 7 |
| ○有機重合体(a): 塩素含有複素環含有基の種類 ¹⁾ 側鎖と主鎖の結合の種類 ²⁾ 塩素含有複素環含有基の導入割合(モル) ³⁾ | 2-ピリジル 7:7結合 0.031 | 2-ピリジル 7:7結合 0.031 | 2-ピリジル 7:7結合 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: 金属化合物(b)の種類 金属化合物(b)の含有量(モル) ⁴⁾ | ZnCl ₂ 0.031 | ZnCl ₂ 0.031 | ZnCl ₂ 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: 塩素含有複素環含有基における振動波数 C=Oの伸縮振動(cm ⁻¹) C-Nの伸縮振動(cm ⁻¹) 塩素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | 1610 1560 420 | 1668 1616 1560 1543 424 417 | 1624 1548 418 |
| 融点(T _m)(℃) ガラス転移点(T _g)(℃) 色 透明性 | 103 -72 ○ | 90 -72 ○ | 90 -72 ○ |

1) ピリジン環またはピラジン環含有基の種類

2) 塩素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有側鎖基と主鎖の結合の種類

3) イソブレン1モル当たりの塩素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有基
の結合割合

4) イソブレン1モル当たりの金属化合物(b)の配合割合

【0105】

【表4】

| | 比較例 | | | |
|---|--------|--------|--------|-------------------|
| | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ○有機重合体 (a) : | | | | |
| 塩素含有複素環含有基の種類¹⁾ | 2-ビラジン | 2-ビラジン | 2-ビラジン | 4-ビラジン |
| 側鎖と主鎖の結合の種類²⁾ | F-F結合 | F-F結合 | ケル結合 | F-F結合 |
| 塩素含有複素環含有基の導入割合(モル)³⁾ | 0.031 | 0.031 | 0.031 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | | | |
| 金属化合物 (b) の種類 | 0 | 0 | 0 | ZnCl ₂ |
| 金属化合物 (b) の含有量(モル)⁴⁾ | 0 | 0 | 0 | 0.031 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | | | |
| 塩素含有複素環含有基における振動波数 | | | | |
| C = O の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1664 | 1668 | 1641 | 1666 1626 |
| C - N の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1541 | 1543 | 1514 | 1550 |
| 塩素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | 403 | 417 | 418 | 420 |
| 融点 (T_m) (℃) | — | — | — | — |
| ガラス転移点 (T_g) (℃) | -72 | -72 | -72 | -72 |
| 色 調 | 薄黄 | 薄黄 | 薄黄 | 薄黄 |
| 透明性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

1) ビリジン環またはピラジン環含有基の種類

2) 塩素含有複素環(ビリジン環又はピラジン環)含有側鎖基と主鎖の結合の種類

3) イソブレン 1 モル当たりの塩素含有複素環(ビリジン環又はピラジン環)含有基の結合割合

4) イソブレン 1 モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

【0106】上記の表3および表4の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xi) および (xvi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレンに金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛を加えた、実施例5および実施例7の金属含有変性ポリイソブレンは、塩化亜鉛を含有しない比較例5および比較例7の変性ポリイソブレン〔上記の式 (xi) および (xvi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレン〕に比べて、式 (xi) および (xvi) で表されるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数が高周数側にシフトすると共に、上記の式 (xi) および (xvi) で表されるピリジン環含有側鎖基中のカルボニル基 (—CO—) の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数が低波数側にシフトしており、式 (xi) および (xvi) で表されるピリジン環含有側鎖基を有する変性ポリイソブレンと塩化亜鉛の亜鉛イオンとの間に強い相互作用が生じて、変性ポリイソブレンの凝集、固化が生じていることが理解される。

【0107】更に、上記の表3および表4の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xi) または (xvi) で表されるピリジン環含有基、および上記の式 (xiv) で表されるピラジン環含有基を側

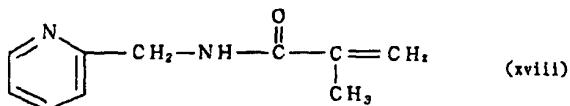
鎖基として有する変性ポリイソブレンに金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛を配合して得られた実施例30 5～7の金属含有変性ポリイソブレンは、その融点 (T_m) が液状をなす比較例5～7の変性ポリイソブレンに比べて大幅に高くなっていて常温で固体状を呈し、しかもその固体状の金属含有ポリイソブレンは溶融成形か可能であり成形用材料として有効に使用でき、且つ透明であることがわかる。

【0108】このような強い相互作用が上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレンのみならず、上記の式 (xiv) で表されるピラジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレンにおいても発現することは、上記の相互作用が、孤立電子対を有する窒素原子を持つ複素環の上記の式 (i) に示されるような構造(すなわち基Bが複素環に含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している構造)に起因して生じていることを示している。このことは、上記の式 (xvii) で表される、上記の式 (i) における基Bが複素環に含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して4位の位置に結合している構造をもつピリジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレンを用いている比較例8においては、強い相互作用による凝集とそれに伴う高い融点が発現しな

いことからも理解される。

【0109】《実施例 8》

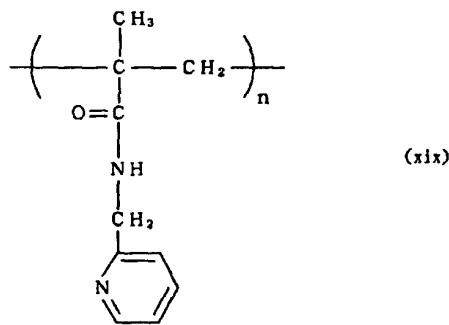
(1) メタクロイルクロライド20部をテトラヒドロフラン500部に溶解し、これに氷冷下で2-アミノメチルピリジン25部および炭酸カリウム50部を加えて室温で10時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、残渣に水500部を加え、これに酢酸*。



【0111】(2) 上記の(1)で得た式(xviii)で表される化合物20部および過酸化ベンゾイル0.3部をトルエン/メタノール混合溶媒(5/1容積比)300部に溶解し、1時間媒質中に溶存する酸素の窒素置換を行った後、75°Cで15時間反応させた。この反応溶液をn-ヘキサン中に加えると、沈殿が析出したり、これを濾過して回収し、下記の式(xix)で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミド8部を得た。

【0112】

【化20】



【0113】(3) 上記の(2)で得た式(xix)で表される基を有する変性ポリメタクリルアミド8部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(3/1容積

*エチル500部を加えて生成物を酢酸エチル中に抽出した後、酢酸エチルを留去し、n-ペンタン/酢酸エチル混合溶媒(1/1容積比)より再結晶させて、下記の式(xviii)で表される化合物20部を得た。

【0110】

【化19】

比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛6.2部を加えると直ちに固化が生じて、金属(亜鉛)含有変性ポリメタクリルアミドの固体状生成物が析出してきたので、これを濾過して回収した。

(4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリメタクリルアミドにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(Tm)および分解開始温度(Td)を上記した方法により測定したところ下記の表5に示すとおりであった。

【0114】《比較例 9》

(1) 実施例8の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式(xix)で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミド8部を得た。

(2) 上記(1)で得た変性ポリメタクリルアミドに30金属化合物を加えずに、そのままそのピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(Tm)および分解開始温度(Td)を上記した方法により測定したところ下記の表5に示すとおりであった。

【0115】

【表5】

| | 実施例 8 | 比較例 9 |
|-----------------------------------|-------------------|-------|
| ○有機重合体 (a) : | | |
| 塩素含有複素環含有基の導入割合(モル) ¹⁾ | 1.0 | 1.0 |
| ○金属含有有機重合体材料の内容: | | |
| 金属化合物 (b) の種類 | ZnCl ₂ | 0 |
| 金属化合物 (b) の含有量(モル) ²⁾ | 1.0 | 0 |
| ○金属含有有機重合体材料の物性: | | |
| 塩素含有複素環含有基における振動波数 | | |
| C = O の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1612 | 1659 |
| C - N の伸縮振動(cm ⁻¹) | 1537 | 1514 |
| 塩素含有複素環の骨格振動(cm ⁻¹) | 420 | 403 |
| 融点 (T _m) (°C) | 260 | - |
| 分解開始温度 (°C) | 350 | 250 |

1) メタクリル単位1モル当たりの塩素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

2) メタクリル単位1モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

【0116】上記の表5の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xix) で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミドに金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛を加えた、実施例8の金属含有変性ポリメタクリルアミドは、塩化亜鉛を含有しない比較例9の変性ポリメタクリルアミド【上記の式 (xix) で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミド】に比べて、式 (xix) で表されるピリジン環含有基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数が高周数側にシフトすると共に、上記の式 (xix) で表されるピリジン環含有基中のカルボニル基(=C=O)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数が低波数側にシフトしており、式 (xix) で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミドと塩化亜鉛の亜鉛イオンとの間に強い相互作用が生じていることがわかる。

【0117】更に、上記の表5の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xix) で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミドに金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛を配合して得られた実施例8の金属含有変性ポリメタクリルアミドは、比較例9の変性ポリメタクリルアミドに比べて、非常に高温に融点 (T_m) を発現するとともに、分解開始温度が大幅に高くなり、耐熱性が非常に向上していることがわかる。しかも、実施例8の金属含有変性

20 ポリメタクリルアミドは溶融成形が可能であり、成形用材料として有効に使用できる。

【0118】

【発明の効果】本発明の金属含有有機重合体材料では、構造部分 (i) を有する有機基を持つ有機重合体 (a) と金属化合物 (b) との間に強い相互作用が生じていて、それによって強い凝集構造が形成されていて、耐熱性、強度などの力学的特性、耐薬品性、耐湿性、耐発泡性などの諸特性において大幅に改質された有機重合体材料が形成されている。

30 特に、有機重合体 (a) が液状を呈する直鎖状または分岐した鎖状の重合体である場合は、有機重合体 (a) に金属化合物 (b) を配合することによって、常温で固体としてそのまま使用可能な固体状の有機重合体材料になり、この有機重合体材料は、通常の熱可塑性樹脂と同様に加熱により軟化および/または溶融するので、溶融成形や加熱成形によって種々の成形品に極めて容易に且つ円滑に成形して用いることができる。しかも、かかる溶融成形が可能な本発明の金属含有有機重合体材料は、溶融が可能であることから、加硫剤や架橋剤を用いて固体

40 状に固化されたそのままでは再生不能な従来のジエン系ゴム、シリコンゴムなどとは異なり、加熱溶融して再生利用することができるので、かかる点においても極めて有用である。